

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ UGLJIKOVIH PUNILA NA TOPLINSKA
SVOJSTVA POLILAKTIDA PRI SIMULIRANIM
UVJETIMA PRERADE

ZAVRŠNI RAD

IVANA ZVONAR

Matični broj: 14

Split, listopad 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ
ZAŠTITA I OPORABA MATERIJALA

UTJECAJ UGLJIKOVIH PUNILA NA TOPLINSKA
SVOJSTVA POLILAKTIDA PRI SIMULIRANIM
UVJETIMA PRERADE

ZAVRŠNI RAD

IVANA ZVONAR

Matični broj:14

Split, listopad 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE PROFESSIONAL STUDY
MATERIALS PROTECTION AND RECYCLING

INFLUENCE OF THE CARBON FILLERS ON THE
THERMAL PROPERTIES OF POLYLACTIDE AT
SIMULATED PROCESSING CONDITIONS

BACHELOR THESIS

IVANA ZVONAR

Parent number: 14

Split, October 2019

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski stručni studij

Znanstveno područje: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala

Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta

Mentor: prof. dr. sc. Matko Erceg

Pomoć pri izradi: doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić

UTJECAJ UGLJIKOVIH PUNILA NA TOPLINSKA SVOJSTVA POLILAKTIDA PRI SIMULIRANIM UVJETIMA PRERADE

Ivana Zvonar, 14

Sažetak: Modificiranje svojstava polilaktida (PLA) provedeno je u Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu dodatkom različitih ugljikovih punila (grafitno punilo (CB), grafitne pahulje (CA) i višestijene ugljikove nanocijevi (MWCNT)). Uspješno pripremljeni kompoziti podvrgnuti su na Zavodu organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu zagrijavanju i hlađenju s tri različita brzinama zagrijavanja/hlađenja (7, 10 i 13 °C min⁻¹) zbog simuliranja uvjeta prerade. Simulacija je provedena primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC). Istraživan je utjecaj simuliranih uvjeta prerade na toplinska svojstva i kristalnost PLA kompozita s ugljikovim punilima. Dobiveni rezultati ukazuju da tijekom izrade polimernih izradaka od istraživanih PLA kompozita treba voditi računa o uvjetima tijekom prerade, vrsti ugljikova punila te udjelu punila u kompozitu koje se mora optimizirati kako bi se dobila željena svojstva PLA kompozita.

Ključne riječi: ugljikova punila, polilaktid, kompoziti, uvjeti prerade, toplinska svojstva

Rad sadrži: 57 stranica, 46 slika, 15 tablica, 28 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko - član
3. Prof. dr. sc. Matko Erceg – član-mentor

Datum obrane: 30. listopada 2019.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate professional study

Scientific area: Chemical engineering

Scientific field: Chemical engineering in material development

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 19.

Mentor: Ph. D. Matko Erceg, Full Professor

Technical assistance: Ph. D. Sanja Perinović Jozić, Assistant Professor

INFLUENCE OF THE CARBON FILLERS ON THE THERMAL PROPERTIES OF POLYLACTIDE AT SIMULATED PROCESSING CONDITIONS

Ivana Zvonar, 14

Abstract: The modification of the polylactide (PLA) properties was carried out by the Department of Petroleum Technology and Petrochemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Zagreb, with the addition of various carbon fillers (graphite (CB), graphite flakes (CA) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT)). Successfully prepared composites were subjected to heating and cooling at the Department of Organic Technology, Faculty of Chemistry and Technology in Split, with three different heating/cooling rates (7, 10 and 13 °C min⁻¹) to simulate processing conditions. The simulation was performed using differential scanning calorimetry (DSC). The influence of simulated processing conditions on the thermal properties and crystallinity of PLA fillers with carbon fillers was investigated. The results obtained indicate that during the fabrication of polymer products from the investigated PLA composites, processing conditions should be taken into account. The type of carbon filler and the proportion of filler in the composite must be optimized in order to obtain the desired properties of the PLA composites.

Keywords: carbon fillers, polylactide, composites, processing conditions, thermal properties

Thesis contains: 57 pages, 46 figures, 15 tables, 28 references

Original: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D., assistant prof. Sanja Perinović Jozić – chair person
2. Ph. D., associate prof. Ivana Smoljko – member
3. Ph. D., full prof. Matko Erceg – supervisor

Defence date: October 30, 2019.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Matka Ercega, u periodu od svibnja do rujna 2019. godine.

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Matku Ercegu i neposrednoj voditeljici doc. dr. sc. Sanji Perinović Jozić na strpljenju, izdvojenom vremenu te svim savjetima kojima su mi olakšali izradu završnog rada.

Posebnu zahvalnost dugujem svojim prijateljima i momku jer su uvijek bili uz mene, te mi najljepše godine odrastanja učinili nezaboravnim.

I na kraju, najviše se zahvaljujem svojoj obitelji na beskonačnom strpljenju, razumijevanju, podršci i ljubavi.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Izvršiti zagrijavanje i hlađenje polilaktidnih kompozita s različitim ugljikovim punilima pri različitim brzinama zagrijavanja/hlađenja.
2. Simuliranje uvjeta prerade provesti pomoću diferencijalnog pretražnog kalorimetra.
3. Izvršiti analizu toplinskih svojstava polilaktidnih kompozita uzimajući u obzir utjecaj različitih ugljikovih punila pri istim simuliranim uvjetima prerade, te istog ugljikovog punila pri različitim simuliranim uvjetima prerade.
4. Objasniti dobivene rezultate.

SAŽETAK

Modificiranje svojstava polilaktida (PLA) provedeno je u Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu dodatkom različitih ugljikovih punila (grafitno punilo (CA), grafitne pahulje (CB) i višestijene ugljikove nanocijevi (MWCNT)). Uspješno pripremljeni kompoziti podvrgnuti su na Zavodu organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu zagrijavanju i hlađenju s tri različite brzine zagrijavanja/hlađenja ($7, 10$ i $13\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) zbog simuliranja uvjeta prerade. Simulacija je provedena primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC). Istraživan je utjecaj simuliranih uvjeta prerade na toplinska svojstva i kristalnost PLA kompozita s ugljikovim punilima. Dobiveni rezultati ukazuju da tijekom izrade polimernih izradaka od istraživanih PLA kompozita treba voditi računa o uvjetima tijekom prerade, vrsti ugljikova punila te udjelu punila u kompozitu koje se mora optimizirati kako bi se dobila željena svojstva PLA kompozita.

Ključne riječi: ugljikova punila, polilaktid, kompoziti, simulirani uvjeti prerade, toplinska svojstva

SUMMARY

The modification of the polylactide (PLA) properties was carried out by the Department of Petroleum Technology and Petrochemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Zagreb, with the addition of various carbon fillers (graphite (CA), graphite flakes (CB) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT)). Successfully prepared composites were subjected to heating and cooling at the Department of Organic Technology, Faculty of Chemistry and Technology in Split, with three different heating / cooling rates (7, 10 and 13 ° C min⁻¹) to simulate processing conditions. The simulation was performed using differential scanning calorimetry (DSC). The influence of simulated processing conditions on the thermal properties and crystallinity of PLA fillers with carbon fillers was investigated. The results obtained indicate that during the fabrication of polymer products from the investigated PLA composites, processing conditions should be taken into account. The type of carbon filler and the proportion of filler in the composite must be optimized in order to obtain the desired properties of the PLA composites.

Keywords: carbon fillers, polylactide, composites, simulated processing conditions, thermal properties

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Polimeri	2
1.2. Biorazgradljivi polimeri	3
1.3. Polilaktid ili polilaktidna kiselina.....	5
1.4. Svojstva polilaktida ili polilaktidne kiseline	7
1.5. Polimerni kompoziti	10
1.6. Funkcionalna punila	12
1.6.1. Ugljikova punila	13
1.6.1.1. Grafitno punilo	14
1.6.1.2. Višestijene ugljikove nanocijevi.....	15
1.6.1.3. Grafitne pahulje	17
1.7. Utjecaj različitih uvjeta prerade oblikovanja na svojstva materijala.....	18
2. EKSPERIMENTALNI DIO	19
2.1. Materijali i pribor	19
2.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	20
3. REZULTATI	26
3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	26
4. RASPRAVA	52
5. ZAKLJUČAK.....	55
6. LITERATURA	56

UVOD

Plastični materijali i plastični proizvodi koriste se danas u praktično svim aspektima ljudske djelatnosti. Većina plastičnih materijala se dobiva iz fosilnih izvora, najviše iz nafte. Veliki udio plastičnih proizvoda ima vrlo kratak vijek trajanja (jednokratno se koriste nakon čega postaju otpad) i u pravilu imaju veliki volumen odnosno zauzimaju veliki prostor na odlagalištima otpada. Plastika je biološki ne razgradljiva, a ukoliko se odbaci u okoliš bez pravilnog zbrinjavanja može stvoriti probleme u okolišu.¹ Zbog negativnih utjecaja na okoliš neodgovarajuće odloženog otpada ekološka svijest potrošača i industrije raste. Najčešći način zbrinjavanja plastičnog otpada je recikliranje i toplinska obrada. U zadnje vrijeme se intenzivno radi na razvoju polimera iz obnovljivih izvora, i to najčešće ugljikohidrata. Uporabom takvih polimera uveliko se smanjuje ovisnost o fosilnim izvorima, a takvi polimeri su i biorazgradljivi pa se nazivaju i biopolimerima. I dalje veliki problem predstavlja visoka cijena proizvodnje biopolimera u odnosu na one iz neobnovljivih izvora, tj. polimera dobivenih iz fosilnih izvora.¹ Njihova visoka cijena se može smanjiti dodatkom jeftinijih punila. Uz pomoć biopolimera uveliko se smanjuje emisija štetnih tvari u okoliš.

Polilaktid (PLA) je biopolimerna alternativa koja je otkrivena 1932. godine, a već se 1960-ih godina uvelike koristila u medicinske svrhe kao biorazgradljivi materijal.² Biorazgradljivost, jedno od njegovih najvažnijih svojstava je razlog mnogobrojnih istraživanja te stalnog pronalaska novih načina za poboljšanje njegovih svojstava. U današnje vrijeme proizvodnja PLA, biorazgradljivog polimera koji nastaje polimerizacijom iz mliječne kiseline je postigla najveći stupanj komercijalizacije.³ Modifikacijom biorazgradljivih polimera je moguće proširiti područje njihove primjene te postupno doći do razine široko primjenjivih polimera.³ Kako bi se poboljšala svojstva polilaktida istražuju se moguće modifikacije PLA. Dodavanjem punila u PLA mogu se poboljšati njegova svojstva. Istražuje se utjecaj raznih punila na njegova svojstva. Najčešće upotrebljavaju sa grafitna, cenosferska, mineralna, karbonatna i druga punila.⁴ U ovom radu je primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC-a) istraživao utjecaj simuliranih uvjeta prerade na toplinska svojstva i kristalnost PLA kompozita s ugljikovim punilima.

1. OPĆI DIO

1.1. Polimeri

Naziv polimer dolazi od grčkih riječi poli (πολυ) i meros (μερος), a prvi put ga je uporabio švedski kemičar J.J. Berzeliusa 1833. godine. Berzelius je definirao polimere kao kemijske spojeve koji imaju jednaki sastav, a razlikuju se veličinom molekularnih masa.⁵ Pojam makromolekule odnosi se na kemijske spojeve vrlo velikih relativnih molekularnih masa koje mogu biti u rasponu od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna. Stoga su i njihove dimenzije također vrlo velike, promjera od 10 do 1000 nm.⁵ Veliku većinu makromolekula čine istovrsne ponavljane jedinice koje se nazivaju meri. U današnje vrijeme pod pojmom polimer se podrazumijevaju sve sintetski priređene i modificirane prirodne makromolekule.⁵ Polimeri se sastoje od dugih savitljivih makromolekula koje su slične koncu. Makromolekule stalno mijenjaju oblik te ne sadrže jednaki broj ponavljanih jedinica, tj. mera čiji broj treba biti takav da se za povećanje ili smanjenje za jednog mera, većina svojstva se mijenja.⁵ Prosječni broj ponavljanih jedinica neke polimerne molekule se naziva prosječni stupanj polimerizacije (\overline{DP}) te njegov produkt s molekularnom masom ponavljane jedinice (M_0) čini prosječnu molekulnu masu polimera (\overline{M}_n). Polimere možemo podijeliti:⁵

A. Prema podrijetlu

- prirodni polimeri: celuloza, škrob, kaučuk, svila, vuna, pamuk i biopolimeri
- sintetski polimeri:
 - prema reakcijskom mehanizmu nastajanja: stupnjeviti i lančani
 - prema vrsti ponavljanih jedinica: homopolimeri, kopolimeri
 - prema oblicima makromolekula: linearne, granate, umrežene i trodimenzionalne

B. Prema primjenskim svojstvima

- poliplasti: plastomeri i duromeri
- elastomeri
- vlakna
- premazi, ljepila, veziva, funkcionalni polimeri: katalizatori, ionski izmjenjivači, poboljšivači viskoznosti, membrane, elektrovodljivi, senzori, monitori, itd.⁵

Polimerne tvari se rijetko upotrebljavaju u svom izvornom obliku već im se dodaju niskomolekulni spojevi, tj. aditivi. Aditivi služe kako bi bitno poboljšali jedno ili više svojstava te se na taj način dobivali tehnički uporabljivi polimerni materijali.⁵ Aditivi ne smiju hlapiti ili difundirati prema površini, stvarati agregate ili kristalne nakupine i poželjno je da nisu toksični.⁵ Dodaci se razvrstavaju u sljedeće skupine:

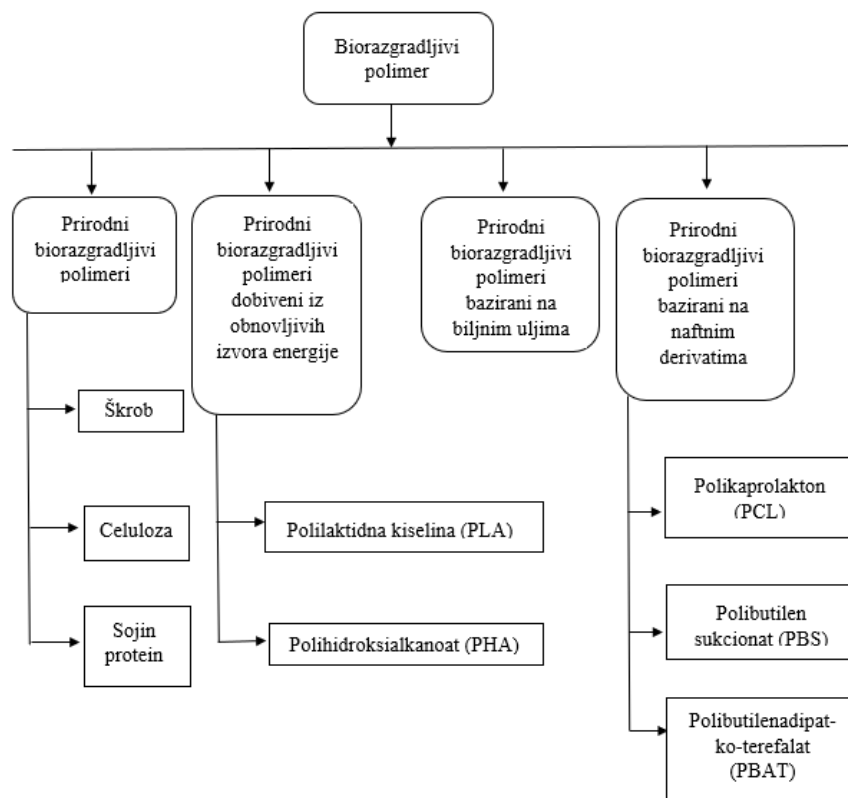
- modifikatori mehaničkih svojstava: plastifikatori ili omekšavala, dodaci za povećanje žilavosti, punila i ojačala
- dodaci za povećanje postojanosti: toplinski stabilizatori, maziva, odjeljivala od kalupa, umreživala, dodaci za poboljšanje viskoznosti i tiksotropnosti
- modifikatori optičkih svojstava: pigmenti i bojila, strukturizatori
- modifikatori površinskih svojstava: vanjska maziva, antistatici, poboljšivači adhezivnosti
- dodaci za smanjenje gorivosti.⁵

1.2. Biorazgradljivi polimeri

Biorazgradnja je kemijska razgradnja materijala (tj. polimera) izazvana djelovanjem mikroorganizama kao što su bakterije, gljivice i alge. Najčešća definicija biorazgradljivih polimera uključuje "razgradljivi polimer kod kojeg se primarni mehanizam razgradnje odvija metabolitičkim djelovanjem mikroorganizama." Biorazgradljivi polimeri kao produkt biorazgradnje pogodni su za svestranu uporabu kako u svakodnevici tako u granama medicine, farmacije itd. Biorazgradljivi polimeri u znanosti polimera predstavljaju novo nedovoljno istraženo područje. U skorije vrijeme sintetizirani su mnogobrojni biorazgradljivi polimeri. Razlog tome je istraživanje različitih mikroorganizama koji su u mogućnosti i sintetizirati, ali i razgraditi takav materijal. Glavna uloga u biorazgradnji polimernih materijala pripada mikroorganizmima, no biorazgradnja se ne odvija jednostavno. Problem u tome jest veličina polimernih molekula, ali i njihova netopljivost u vodi. Većinom su netopljivi u vodi, pa ih mikroorganizmi nisu sposobni unijeti u stanicu u kojoj se odvijaju biokemijski procesi. Zbog toga mikroorganizmi moraju ekstrahirati izvanstanične enzime koji vrše radnju depolimerizacije polimera izvan stanice.³ Navedeni proces je prikazan na slici 1.



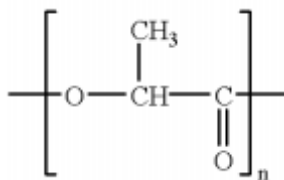
4



Slika 2. Shematski prikaz podjele biorazgradljivih polimera s obzirom na podrijetlo⁸

1.3. Polilaktid ili polilaktidna kiselina

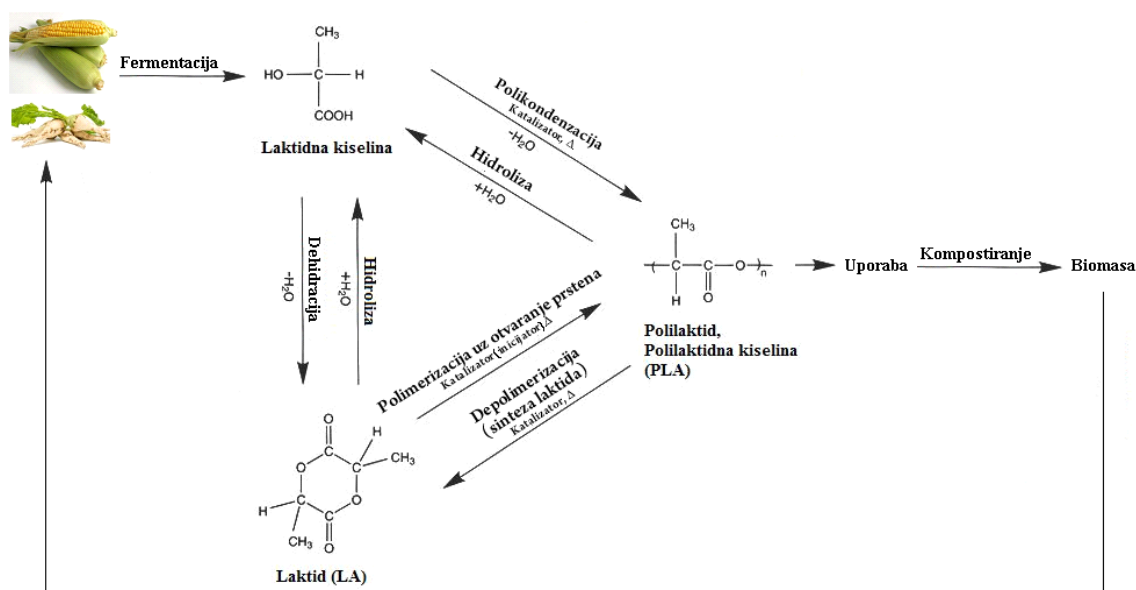
Polilaktid, polilaktidna kiselina spada u grupu biorazgradljivih termoplastičnih poliestera. PLA se ubraja u biorazgradljivu plastiku s potencionalno hidrolizirajućim vezama te može konkurirati petrokemijskim polimerima.⁹ Polilaktid se u zadnje vrijeme često istražuje s razlogom zamjene polimera koji su dobiveni iz fosilnih goriva, a pokazuje dobra kemijska, mehanička i fizička svojstva. Kemijsku strukturu ponavljane jedinice PLA predoduje slika 3.¹⁰



Slika 3. Kemijska struktura polilaktidne kiseline¹⁰

Polilaktidna kiselina nastaje iz monomera mliječne kiseline koji je dobiven iz obnovljivih izvora. Procesom fermentacije kukuruza, šećerne trske te krumpira nastaje

mlječna kiselina $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$. Laktidna ili mlječna kiselina spada u organsku kiselinu u skupinu hidroksikarbonske kiseline. Ona je jedna od optičkih najmanje aktivnih molekula može biti L+ ili D- stereoizomer. Može se dobiti djelovanjem mikroorganizama na biljke te djelovanjem anaerobnih bakterija na životinjske proizvode. Još jedan način na koji se može dobiti je iz intermedijara koji dolaze iz obnovljivih izvora energije (etanol i acetaldehid) ili iz kemijskih derivata koji su dobiveni iz ugljena i iz ulja (etilen i acetilen).⁹ PLA je moguće sintetizirati na tri načina: polimerizacijom otvorenog prstena laktida, azeotropskom dehidracijskom kondenzacijom te direktnom polikondenzacijom. Posljednja metoda, direktna polikondenzacija predstavlja najisplativiju metodu, ali kao negativan ishod ima stvaranje PLA niske molekulske mase tijekom otklanjanja vode iz reakcijske smjese.⁷ Ono što razlikuje polilaktidnu kiselinu od polilaktida je postupak dobivanja. Polilaktidna kiselina se dobiva postupkom polikondenzacije iz laktidnih kiselina pri temperaturi od 200 °C, produkt koji se dobije tim postupkom je polimer niske molekularne mase. Polikondenzacijom proces odvođenja vode iz sustava se mora odvijati brzo, u protivnom bi moglo doći do transesterifikacije. Polilaktid se dobiva također postupkom polikondenzacije, ali pri nešto nižoj temperaturi od 130 °C, pri čemu dolazi do pojave otvaranja cikličkog prstena laktidnih kiselina, tj. laktida. Time je moguće lakše kontrolirati procesne parametre te je lakše dobiti polimere određenih svojstava. Navedenim postupkom nastaju polimeri visoke molekularne mase.¹¹ Za reakciju polimerizacije mogu biti korišteni razni katalizatori, ali najviše se u praksi koriste kemijski organometalni spojevi, Lewisove kiseline i metalni alkoksidi. Prerađivanje PLA se vrši postupcima ekstruzije, puhanja, termoformiranja, injekcijskog prešanja, predenjem vlakana, dakle slično kao što se prerađuju konvencionalni termoplastični polimeri.³ Na slici 4 se vidi cijeli životni ciklus i postupci sinteze PLA.

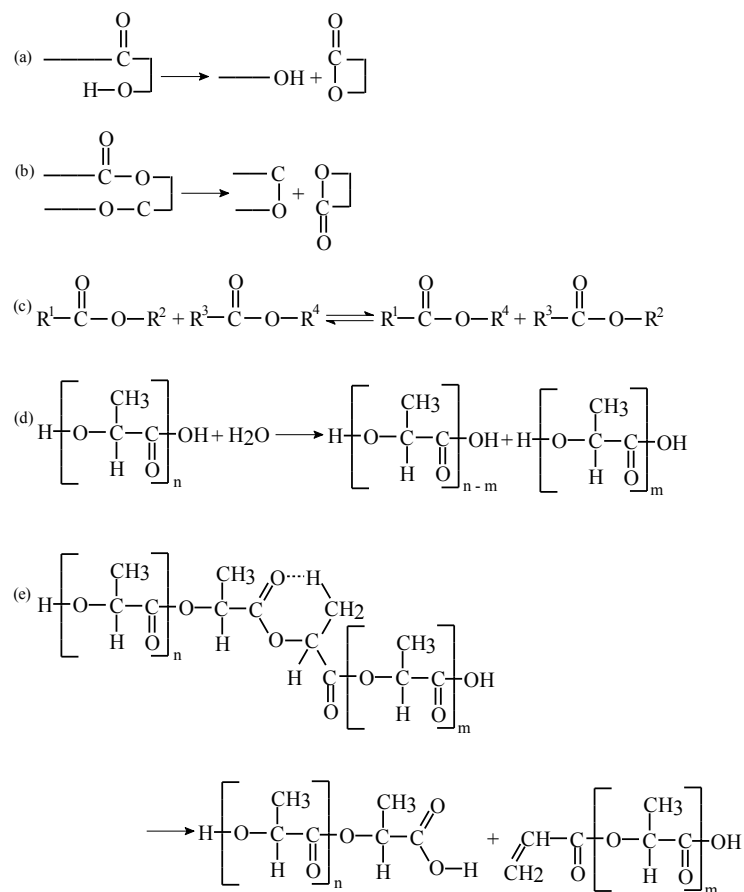


Slika 4. Životni ciklus i postupci sinteze PLA-a³

1.4. Svojstva polilaktida ili polilaktidne kiseline

PLA posjeduje svojstva kao što su topljivost, prozirnost, tvrdoća te blagi sjaj. Spada u termoplastične materijale te njegova svojstva se mogu usporediti s polistirenom (PS).¹¹ PLA se potpuno otapa u kiselinama kao što su dikloroctena kiselina i dioksalna kiselina, ali i organskim otapalima kao što su kloroform, metilen-klorid, etil-benzen, tetrahidrofuran, aceton kao i u alkoholima kao što su etanol i metanol.³ Polilaktid je okarakteriziran kao polimer dobrih mehaničkih svojstava koja ovise o morfologiji, molekularnoj masi i strukturi kristala.³ Bitna karakteristika polilaktida jest da mu svojstva ne ovise o načinu sinteze. Posjeduje dobru mehaničku čvrstoću te je prikladan za zamjenu široko primjenjivih polimera. Svojstvo koje ga koči u širokoj primjeni je njegovo nisko produljenje prije pucanja od 3%.¹¹ Uz osnovna svojstva polilaktida bitno je spomenuti i njegova dobra reološka svojstva koja su bitna pri oplemenjivanju i preoblikovanju polimera.¹²

Velikom komercijalnom primjenom PLA se javlja potreba za razumijevanjem procesa toplinske razgradnje. Početak toplinske razgradnje PLA predstavlja intramolekularna transesterifikacija. Toplinskom razgradnjom nastaju hlapljivi produkti kao što su ciklički oligomeri laktidne kiseline, ugljikov monoksid i dioksid, acetaldehid i drugi. Važno je spomenuti da razgradnja PLA ovisi o količini i vrsti zaostalog katalizatora.³ Na slici 6 je prikazana toplinska razgradnja PLA.¹²



Slika 6. Pretpostavljene reakcije razgradnje polilaktidne kiseline¹²

PLA posjeduje svojstva biokompatibilnosti i biorazgradljivosti. Biorazgradljivost je jedno od najvažnijih svojstava jer određuje područje njegove primjene. Što se tiče razgradnje većinom se razgrađuje neenzimskom hidrolizom. PLA odlikuje visoka molekularna masa te je netopljiv u vodi, stoga se hidrolizom njegovih skupina stvaraju polimeri niske molekularne mase, oligomeri i monomeri koji su topljivi u vodi.

Odlika PLA kao što je optička prozirnost čini polilaktid odgovarajućim materijalom prilikom izrade biorazgradljive ambalaže. On se koristi u izradi pribora za jelo, kuhinjskih vrećica, vrećica za organski otpad, kartonskih papira, ručnika, plahti te prevlaka za zidove. Što se tiče biomedicine tu se koristi kao konac pri operacijama, protetičkim materijalima u uređajima za dijalizu te prilikom korištenja materijala za stentove. U ljudskom organizmu se vrši proces hidroliziranja PLA na spojeve koji su topljivi u vodi. Bitno je naglasiti da uporaba PLA nema negativan utjecaj na okoliš. Na slici 5 su vidljivi neki primjeri uporabe PLA.¹³



Slika 5. Primjeri proizvoda koji su izrađeni od PLA¹³

U tablici 1 prikazane su prednosti i nedostaci polilaktidne kiseline.

Tablica 1. Prednosti i nedostaci polilaktidne kiseline

Prednosti	Nedostaci
Ima bolju toplinsku preradljivost u odnosu na druge biopolimere te uporaba PLA nema negativan utjecaj na okoliš. ³	Bez bočnih lanaca je otežana njena modifikacija na površini i u masi. ¹¹
Za proizvodnju PLA troše se fosilne sirovine u količinama od 30 do 50% manje u odnosu na široko primjenjive polimere i time se smanjuje emisija CO ₂ od 50 do 70%.	Niska trajnost u uvjetima visoke vlažnosti zbog čega se ne može koristiti u jednoj od najjačih industrija - automobilske industriji. ³
Dobiva se iz obnovljivih sirovina, podliježe hidrolizi i biorazgradnji te je biokompatibilna sa živim organizmima.	Ima relativno nisko staklište što ga čini nepovoljnim materijalom kod visokotemperaturnih procesa.
Pogodan je materijal za biomedicinsku uporabu što pridonosi poboljšanju medicinskih postupaka.	Krt materijal, loše žilavosti što ograničava njegovu primjenu kod velikih naprezanja (vijci, ploče za fiksaciju loma itd.).
Mehanička svojstva PLA se mogu usporediti sa široko primjenjivim polimerima poput polietilena (PE), polipropilena (PP) i polistirena (PS). ³	Hidrofobna je s kontaktnim kutom vode oko 80%, zbog čega kod živućih organizama može izazvati upalne procese u kontaktu s biološkim tekućinama. ¹⁴

1.5. Polimerni kompoziti

U praksi polimerni kompoziti predstavljaju najprostraniju vrstu kompozita. Njihova definicija obuhvaća pojam smjese polimera s anorganskim ili organskim dodacima (čestice i vlakna). Polimerni kompoziti se sastoje od dvije ili više faza pri kojima kontinuiranu fazu (vezivo) čini polimerna matrica koja okružuje dispergiranu fazu sustava (punilo ili ojačalo). Dobiveni produkt, nazvan kompozit, karakterizira unikatna mikro ili makro struktura. Interakcija komponenata smjese stvara navedenu mikro ili makro strukturu. Važni razlozi zbog kojih se punila ili ojačala dodavaju polimerima su smanjenje cijene finalnog proizvoda, jača i bolja kontrola procesnih parametara, bolja svojstva polimernih materijala (pogotovo mehanička i toplinska) te

dimenzijska stabilnost pri ekstremnim radnim uvjetima. Svojstva polimernih kompozita najviše ovise o kemijskom sastavu kompozita, metodi proizvodnje kompozita, svojstvima dodataka te interakciji dodataka kompozita na granicama faza.¹⁵ Prema geometriji (l/d omjer, gdje l predstavlja duljinu, a d promjer čestice) te prema specifičnoj funkciji mogu biti ojačala, punila ili ojačavajuća punila.³ Prema kemijskom sastavu razlikuju se organska i anorganska punila ili ojačala. Usporedbom te dvije vrste punila istraženo je da organska punila imaju sve veću prednost nad anorganskim, a razlozi su:

- niska gustoća
- prihvatljiva čvrstoća
- niska cijena
- visoka žilavost
- manja uporaba neobnovljivih izvora.

U tablici 2 je prikazana podjela punila na anorganska i organska prema kemijskim svojstvima.¹⁵

Tablica 2. Podjela punila na anorganska i organska prema kemijskim svojstvima¹⁵

Kemijska svojstva	Primjeri
Anorganska	
Oksidi	Staklo (vlakna, sfere, prazne sfere), MgO, SiO ₂ , Sb ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃
Hidroksidi	Al(OH) ₃ , Mg(OH) ₂
Soli	CaCO ₃ , BaSO ₄ , CaSO ₄ , fosfati
Silikati	Talk, kaolin, volastonit, montmorilonit, felstpat, azbest
Metali	Boron, željezo
Organska	
Ugljik, grafiti	Ugljikova vlakna, grafitna vlakna, ugljikove nanocjevčice
Prirodni polimeri	Celulozna vlakna, drveno brašno i vlakna, flaks, ugljikove nanocjevčice
Sintetički polimeri	Poliamidi, poliesteri, aramid, polivinilna alkoholna vlakna

Kategorija podjele prema geometriji uključuje l/d omjer. Postoje dva slučaja, ukoliko je omjer $l/d = 1$ riječ je o kompozitima ojačanim česticama. U slučaju da je omjer $l/d > 1$ riječ je o kompozitima ojačanim vlaknima.¹⁵ Podjela prema specifičnoj funkciji na punila, ojačala i ojačavajuća punila je vidljiva u tablici 3, kao i njihova svojstva.³

Tablica 3. Svojstva punila, ojačala i ojačavajuća punila ³

Ojačala	Punila	Ojačavajuća punila
Modifikacija mehaničkih svojstava (kontinuirana i diskontinuirana)	Snižavanje cijena zamjenom skupljeg polimera	Mogućnost opisa diskontinuiranih dodataka, pri čemu se poboljšava mehaničko svojstvo polimera
Veći modul i čvrstoća kompozita	Veći modul kompozita, manja čvrstoća, rastezljivost i savitljivost	Veći omjer čestica punila, bolja kompatibilnost i adhezija s kemijski različitim polimerima

1.6. Funkcionalna punila

Uz podjelu prema kemijskim svojstvima i geometriji postoji i podjela punila i prema specifičnim funkcijama. Naime, funkcionalna punila su multifunkcionalna te se ne mogu lako okategorizirati samo na osnovi njihovih primarnih funkcija. Stoga je predložena još jedna podjela temeljena na pet zajedničkih funkcija. Navedene funkcije obuhvaćaju modifikatore električkih, mehaničkih, magnetskih i površinskih svojstava, sredstva za sprječavanje gorenja te olakšavanje prerade.¹⁵ Uz pet osnovnih zajedničkih funkcija postoji i nekolicina dodatnih funkcija koje se odnose na apsorpcije zračenja, starenje materijala, bioaktivnost, poboljšavanje razgradnje, barijerna svojstva te minimiziranje konkavne ili konveksne deformacije materijala. U tablici 4 je prikazana podjela funkcionalnih punila na temelju navedenih činjenica.¹⁵

Tablica 4. Punila i njihove funkcije¹⁵

PRIMARNA FUNKCIJA	PRIMJER PUNILA	DODATNE FUNKCIJE	PRIMJER PUNILA
Modifikatori mehaničkih svojstava	<u>Veliki l/d omjer:</u> Staklena vlakna, ugljikove nanocijevi, ugljik/grafitna vlakna/ aramidna vlakna/ sintetička vlakna/ prirodna vlakna <u>Mali l/d omjer:</u> Talk, CaCO ₃ , kaolin, drveno brašno, volastonit	Propusnost	<u>Smanjena propusnost:</u> nepropusna pločasta punila, talk, čestice stakla, Poboljšana propusnost: uređaji za induciranje poroznosti: CaCO ₃ , dispergirani polimeri
Sredstva za sprječavanje gorenja	Hidratizirana punila: Al(OH) ₃ , Mg(OH) ₂	Bioaktivnost	Koštana regeneracija: hidroksiapatit, trikalcijev fosfat, silikatno staklo
Modifikatori električnih i magnetskih svojstava	Vodljivi, nevodljivi, feromagnetični: metali, ugljična vlakna i nanocijevi	Razgradljivost	Organska punila: škrob i celuloza
Modifikatori površinskih svojstava	Silicij, CaCO ₃ , PTFE, MoS ₂ , grafit	Apsorpcija zračenja	Čestice metala, olovni oksidi, olovno staklo
Pomoćne tvari u procesima	Koloidni silicij, bentonit, hidrotalcit	Poboljšana dimenzijska stabilnost	Smanjenje iskrivljenja: čestice punila, liskun
		Modifikatori optičkih svojstava	Pigmenti, fine čestice/liskun
		Kontrola prigušenja	Staklo, BaSO ₄

1.6.1. Ugljikova punila

Ugljikova punila ili grafitna punila spadaju u organska punila. Vodljivost ugljikovih punila ovisi o njihovom obliku, veličini i postavkama. Ugljikovo-grafitni materijali mogu se upotrebljavati za posebne namjene u obliku ugljik-ugljik kompozit. Ovaj materijal je kao "ugljična stakloplastika." Matrica je ugljik-grafit, a ojačanja su karbonska vlakna, isti ona koja se koriste kako bi ojačali polimernu matricu kompozita. Ovi kompoziti koriste se za primjene koje zahtijevaju malu težinu, a visoku otpornost na temperature. U radnim uvjetima sa visokim temperaturama (> 3600 °C) ugljik ima

veću čvrstoću od bilo kojeg poznatog konstrukcijskog materijala. Zrak nije prikladan radni okoliš za ugljično-grafitne proizvode, jer na temperaturama iznad 600 °C, na zraku gore.¹⁶

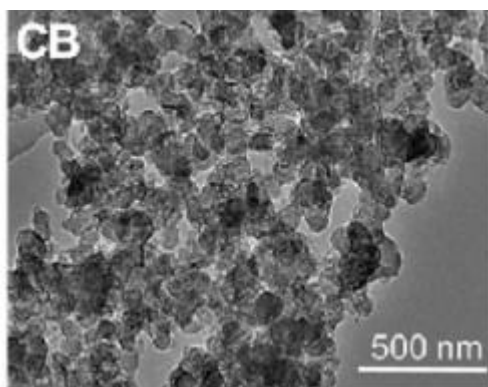
1.6.1.1. Grafitno punilo

Grafitno punilo (engl. *carbon black* ili *graphite filler*) (CB) je najčešće korišteno organsko punilo s obzirom na volumen koji se koristi u termoplastici i elastomerima. CB spada u punilo koje se sastoji od ugljika koje se proizvodi u obliku agregata različitih veličina i oblika. CB se uglavnom koristi kao ojačavajuće punilo u gumama i ostalim gumenim proizvodima. Na učinak ojačanja utječe interakcija između molekula elastomera, između samih čestica ugljika i između čestica ugljika i matrice elastomera. Za ojačavanje elastomera važna je primarna veličina čestica i površinska aktivnost vrsta ugljika, kao i struktura ugljika. Uz te uvjete postignut je stupanj disperzije ugljika i opterećenje ugljika korišteno u kompozitu elastomera. Vrsta ugljika može značajno utjecati na svojstva dobivenih gumenih spojeva.¹⁶ Stupnjevi navedene disperzije uveliko povećavaju ulogu CB-a kao punila unutar polimera. Prikaz CB-a je vidljiv na slici 6.¹⁷



Slika 6. Prikaz CB-a¹⁷

CB punila su široko primijenjena zbog svojih mehaničkih svojstva te se smatraju dobro vodljivim materijalima.¹⁸ Mikroskopski prikaz CB je prikazan na slici 7.¹⁹



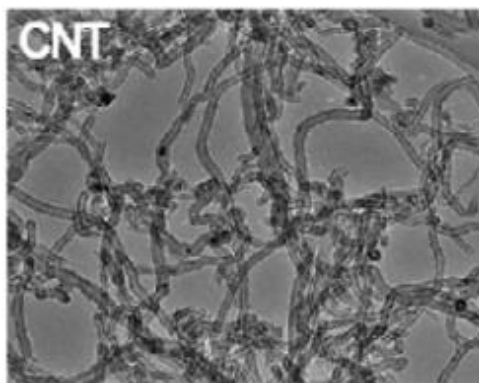
Slika 7. Mikroskopski prikaz CB¹⁹

1.6.1.2. Višestijene ugljikove nanocijevi

Ugljikove nanocijevi (engl. *carbon nanotubes*) (CNT) su "list" grafita savinut u cilindar vrlo malog promjera odnosno planarna mreža heksagonalnih prstenova ugljikovih atoma.²⁰ Karakteristična svojstva ugljikovih nanocijevi su:

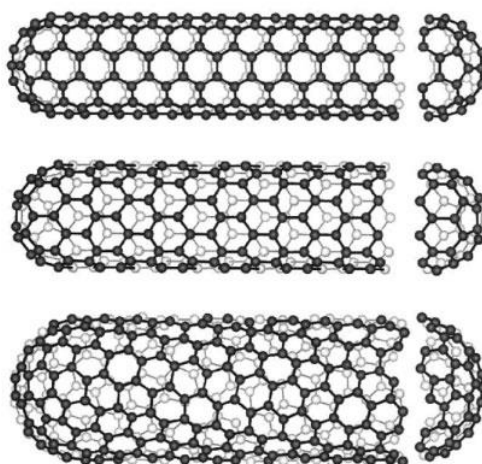
- promjer: 0,6 do 1,8 nm
- duljina: 1 μm do 1 mm
- gustoća: 1,33 do 1,40 g/cm³
- čvrstoća na istezanje: najmanje 10 puta veća od čvrstoće legiranog čelika
- čvrstoća na pritisak: dva reda veličine veća nego kod dosad najčvršćih vlakana Kevlar
- tvrdoća: prosječno oko 2000 GPa, što je skoro dva puta više nego kod dijamanta, dosad najtvrdog materijala
- elastičnost: mnogo veća nego kod metala ili ugljičnih vlakana
- toplinska vodljivost: veća od 6000 W / m K (čisti dijamant 3320 W/m K)
- temperaturna stabilnost: u vakuumu do 2800 °C, na zraku do 750 °C (za usporedbu: metalni vodovi u čipovima tale se između 600 i 1000 °C)
- električna vodljivost: procjenjuje se na 1 mlrd A/cm² (bakrena žica "izgori" pri 1 mil A/cm²)²⁰.

Mikroskopski prikaz CNT-a je prikazan na slici 8.



Slika 8. Mikroskopski prikaz CNT-a¹³

CNT je izazvao veliki interes istraživača velikim dijelom zato što posjeduje jedinstvena strukturna i elektronička svojstva.¹⁵ Dvije su osnovne skupine ugljikovih nanocijevi: ugljikove nanocijevi s jednom stjenkom (SWNT - engl. *Single-wall nanotubes*) i ugljikove nanocijevi s više stjenki (MWNT – engl. *Multi-wall nanotubes*). Nanocijevi s jednom stjenkom mogu se zamisliti kao grafenski listići smotani u cilindar bez rubova. Heksagonalna simetrija ugljikovih atoma u planarnoj grafirnoj plohi je iskrivljena jer je rešetka zakrivljena i mora se poklapati duž rubova da bi se stvorio savršeni cilindar. To vodi spiralnom rasporedu ugljikovih atoma. Višestijene nanocijevi se sastoje od nekoliko koncentričnih jednoslojnih nanocijevi. Osnovna struktura obje skupine nanocijevi izvodi se iz planarne strukture grafena (građevne jedinice grafita). Udaljenost između C atoma u jednoj ravnini je 0,142 nm, a udaljenost između listova iznosi 0,340 nm.²¹ Postoje tri tipa nanocijevi: fotelje (engl. *armchair*), cik-cak i akiralne, prikazano na slici 9.²¹

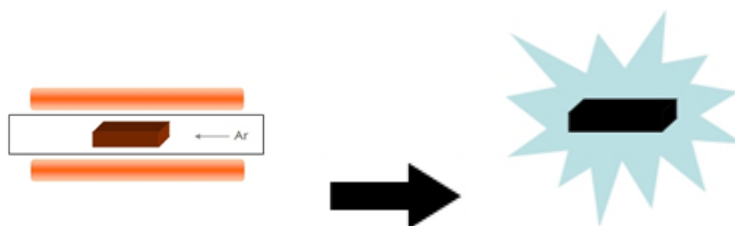


Slika 9. Podjela 3 vrste SWNT-a¹⁵

Zbog mnogih atraktivnih svojstava nanocijevi vrlo je velik interes za njihovu primjenu u mnogim područjima industrije. Od njihovog otkrića razmatrala se njihova upotreba u kočionim diskovima, gorivnim člancima, kabelima i vodljivim polimerima. Neke od ovih primjena su već ostvarene, a predviđa se intenzivan razvoj na području nanoprevlaka i nanokompozita.²⁰

1.6.1.3. Grafitne pahulje

Grafitne pahulje (engl. *carbon aerogel* ili *graphite flakes*) (CA) su električno vodljivi aerogelovi sastavljeni od amornog ugljika. Visoko su porozni materijali koji se dobivaju pirolizom formaldehidnih aerogela pri temperaturama iznad 500 °C. Ovisno o omjeru sastojaka koji ulaze u sol – gel postupak, poroznost i veličina ugljikove mreže se mogu mijenjati. Iz tog razloga primjena ugljikovih pahulja kao elektroda za superkondenzatore se smatra uveliko prihvatljivom.²² Primjena CA spada u jednu od najčešćih metoda koja se koristi za pripremu ugljikovih monolita. Njihova sinteza se obično vrši uz pomoć sol – gel metode. Sama riječ aerogel, tj. pahulja označava pojam vlažnog gela koji se sintetizira tradicionalnim kemijskim postupkom pri niskim temperaturama i suši u kritičnim uvjetima.¹⁰ Crne su boje te na dodir su vrlo slične konzistencije aktivnom ugljenu. U današnje vrijeme za pripremu CA se koriste organski aerogelovi koji su sačinjeni od polimera. Proces dobivanja CA od polimernog aerogela je vidljiv na slici 10.²³



Slika 10. Dobivanje CA od polimera²⁴

CA je koristan za primjenu gdje je poželjna velika površina i električna vodljivost. S prosječnom veličinom pora od ~ 25 nm, ovi aerogelovi pružaju veliki volumen pora za uključivanje aktivnih materijala i olakšavajući masovni transport, što je dealno za upotrebu kao elektrode u superkondenzatorima i ultrakondenzatorima, baterijama i filterima za uklanjanje soli. Izvrsni su nosači za visoku temperaturu heterogene katalize. Specifična površina CA je oko $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a gustoća je oko $0,2 \text{ g cm}^{-3}$.²⁴

1.7. Utjecaj različitih uvjeta prerade oblikovanja na svojstva materijala

Proces oblikovanja može dovesti do pogoršanja ili poboljšanja jednog ili više svojstava polimera. Stupanj promjene ovisi o stupnju razgradnje i prirodi kemijskih reakcija. Navedene promjene ovise o samim polimerima i njihovim dodacima. Pogoršanje ili poboljšanje može biti izazvano mehaničkim, kemijskim ili toplinskim utjecajima.²⁵ Na proces oblikovanja mogu utjecati i pojedine strukturne veličine kao što su molekulska masa i njena raspodjela te prisutnost određenih reaktivnih skupina unutar makromolekula. Primjerice smanjenje molekulske mase dovodi do smanjenja mehaničke čvrstoće.²⁵

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali i pribor

Materijali:

- polilaktidna kiselina u granulama (Ingeo Biopolymer 3251D, NatureWorks LLC, USA). U tablici 5 prikazan je sastav i oznake uzoraka PLA kompozita.
- ugljikova punila:
 - grafitno punilo (CB), 20–200 μm , (LUH GmbH Germany)
 - grafitne pahulje (CA), 350–650 μm , Sigma Aldrich)
 - višestijene ugljikove nanocijevi (MWCNT), čistoća 95%, promjer 8-10 nm, duljine 50 μm (Chengdu Organic Chem. Co., Chinese Academy of Sciences)

Uzorci za analizu dobiveni su od Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb.

Pribor:

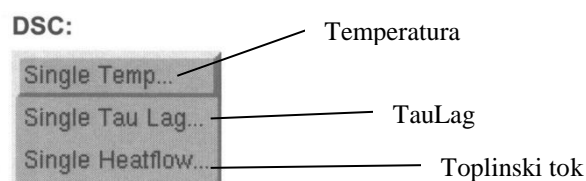
- pribor za DSC
- posudice s poklopcima za DSC.

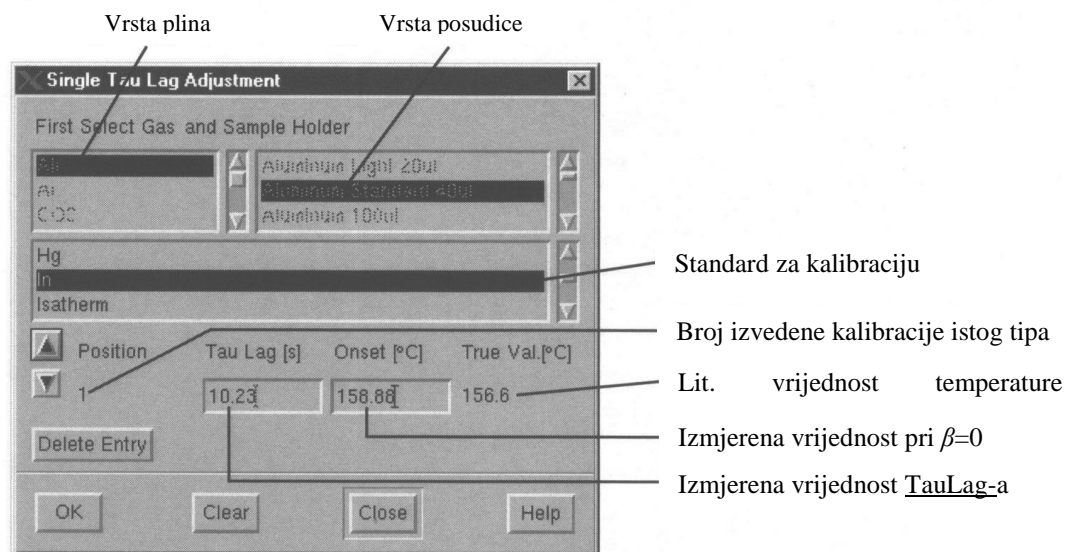
Tablica 5. Sastav i oznake uzoraka PLA kompozita

Uzorak	Sastav / mas%			
	PLA	CB	CA	MWCNT
PLA	100,0	0	0	0
PLA/0,5CB	99,5	0,5	0	0
PLA/1CB	99,0	1,0	0	0
PLA/5CB	95,0	5,0	0	0
PLA/0,5CA	99,5	0	0,5	0
PLA/1CA	99,0	0	1,0	0
PLA/5CA	95,0	0	5,0	0
PLA/0,5MWCNT	99,5	0	0	0,5
PLA/1MWCNT	99,0	0	0	1,0
PLA/5MWCNT	95,0	0	0	5,0

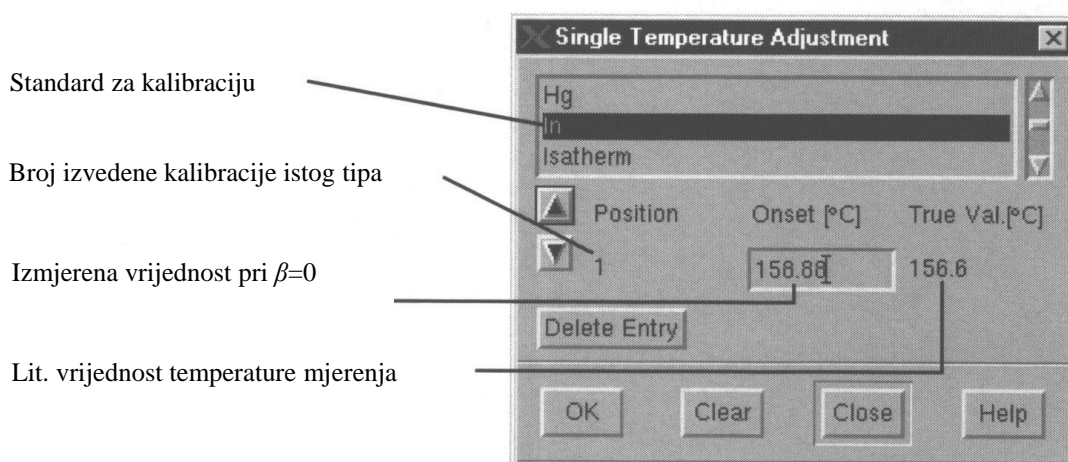
2.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Za analizu toplinskih svojstava pripremljenih uzoraka korišten je diferencijalni pretražni kalorimetar DSC 823^e (MettlerToledo, Švicarska) opremljen sustavom za hlađenje ispod sobne temperature (engl. *Intracooler*). Proučavanje utjecaja simuliranih uvjeta prerade zahtjeva složenu kalibraciju instrumenta s indijem (temperatura taljenja, $T_m=156,6$ °C, toplina taljenja, $\Delta H_m=28,45$ Jg⁻¹). Ova kalibracija sastoji se od TauLag kalibracije, kalibracije temperature i toplinskog toka pri svim brzinama zagrijavanja/hlađenja. Na slikama 11-14 nalaze se primjeri dijaloških okvira kalibracijske liste i pojedinih podešavanja nakon svake kalibracije.

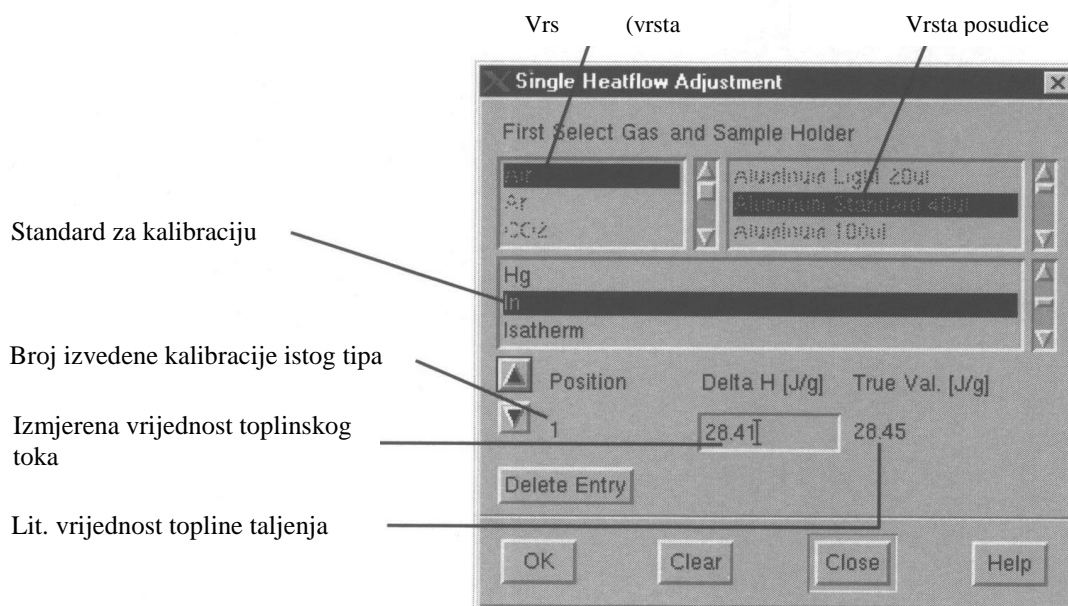
**Slika 11.** Kalibracijska lista DSC 823^{e26}



Slika 12. Dijaloški okvir TauLag podešavanja nakon kalibracije DSC 823^{e26}



Slika 13. Dijaloški okvir podešavanja temperature nakon kalibracije DSC 823^{e26}



Slika 14. Dijaloški okvir podešavanja toplinskog toka nakon kalibracije DSC 823^{e26}

Provjera ispravnosti kalibracije vrši se pomoću kontrolne metode koja provjerava jesu li temperatura taljenja i topline taljenja standarda unutar dopuštenih granica. Prije početka mjerenja sustav je stabiliziran od 0,5 do 1 sat. Mjerenja su provedena u zatvorenim aluminijskim posudicama probušenih poklopaca u atmosferi dušika ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Ispitci mase od oko 10 mg zagrijavani su od 25 do 200 °C brzinama zagrijavanja 7, 10 i 13 °Cmin⁻¹ (prvo zagrijavanje), zatim su zadržani pri toj temperaturi 2 min te ohlađeni na 0 °C brzinama hlađenja 7, 10 i 13 °Cmin⁻¹ (hlađenje) i zadržani pri toj temperaturi 2 min. Nakon hlađenja uslijedilo je ponovno zagrijavanje na 200 °C brzinama zagrijavanja 7, 10 i 13 °Cmin⁻¹ (drugo zagrijavanje).

DSC krivulje prikazuju ovisnost toplinskog toka o temperaturi. Iz DSC krivulja prvog zagrijavanja određene su sljedeće značajke:

- temperatura $T/^\circ\text{C}$: hladne kristalizacije (T_{cc}), kristalizacije prije taljenja (T_{pmc}), taljenja (T_m)
- topline $\Delta H/\text{J g}^{-1}$: hladne kristalizacije (ΔH_{cc}), kristalizacije prije taljenja (ΔH_{pmc}), taljenja (ΔH_m).

Iz DSC krivulja hlađenja određene su sljedeće značajke:

- temperatura kristalizacije iz taline, $T_{mc}/^\circ\text{C}$
- topline kristalizacije iz taline, $\Delta H_{mc}/\text{J g}^{-1}$.

Iz DSC krivulja drugog zagrijavanja mogu se odrediti iste značajke kao i iz prvog zagrijavanja uz dodatak značajki staklastog prijelaza:

- temperatura staklastog prijelaza, $T_g / ^\circ\text{C}$
- promjena specifičnog toplinskog kapaciteta staklastog prijelaza, $\Delta c_p / \text{J g}^{-1}\text{C}^{-1}$.

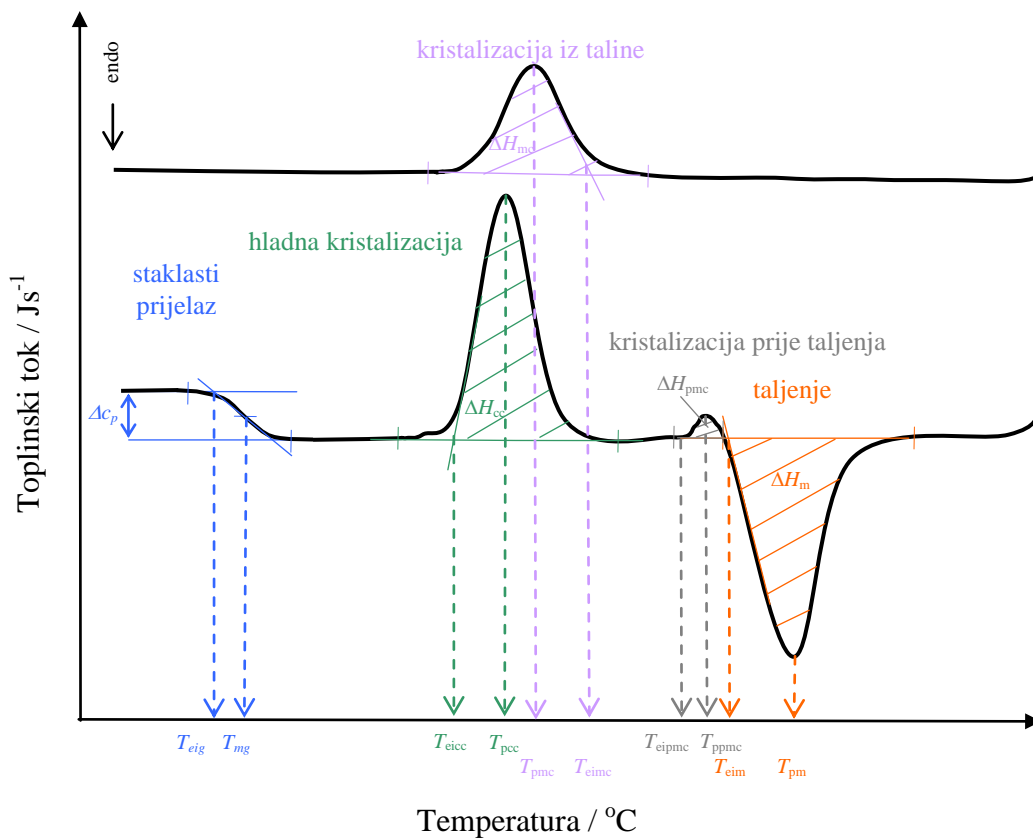
Sukladno hrvatskoj normi HRN EN ISO 11357-3:2009 za određivanje toplinskih prijelaza pomoću DSC-a kristalizacije i taljenje određene su dvije temperature iako standard nalaže tri temperature po prijelazu:

- ekstrapolirana početna temperature prijelaza, T_{ei} (npr. T_{eim} - ekstrapolirana početna temperature taljenja) / $^\circ\text{C}$
- temperatura u vršku endoterme ili egzoterme, $T_p / ^\circ\text{C}$.

Kod staklastog prijelaza su sukladno hrvatskoj normi HRN ISO 11357-2:2009 određene također dvije temperature:

- ekstrapolirana početna temperature prijelaza, $T_{ei} / ^\circ\text{C}$
- temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti, $T_m / ^\circ\text{C}$.

Način određivanja faznih prijelaza prikazan je na slici 15.



Slika 15. Određivanje značajki krivulje diferencijalne pretražne kalorimetrije

Pomoću vrijednosti topline taljenja (ΔH_m) sume toplina svih kristalizacija ($\Sigma \Delta H_c$) PLA u kompozitima i topline taljenja potpuno kristalnog PLA-a ($\Delta H_{100\%}$) moguće je izračunati stupanj kristalnosti (X_c) primjenom izraza:

$$X_c / \% = \frac{|\Delta H_m| - \Sigma \Delta H_c}{\Delta H_{100\%} \times w_{PHB}} \times 100 \quad (1)$$

gdje $\Delta H_{100\%}$ iznosi 93 Jg^{-1} a w predstavlja maseni udio PLA u kompozitu.²⁶

U tablici 6 prikazane su oznake uzoraka PLA kompozita za DSC analizu ovisno o brzini zagrijavanja/hlađenja.

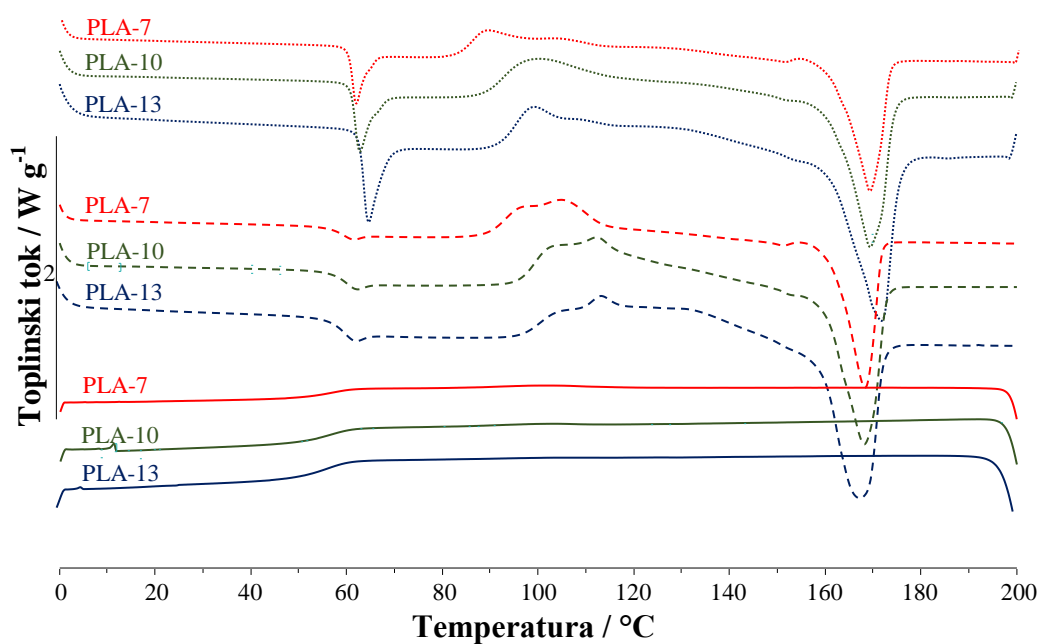
Tablica 6. Oznake uzoraka PLA kompozita za DSC analizu ovisno o brzini zagrijavanja/hlađenja

Uzorak	Oznake uzoraka za DSC analizu		
	7 °C min ⁻¹	10 °C min ⁻¹	13 °C min ⁻¹
PLA	PLA-7	PLA-10	PLA-13
PLA/0,5CB	PLA/0,5CB-7	PLA/0,5CB-10	PLA/0,5CB-13
PLA/1CB	PLA/1CB-7	PLA/0,5CB-10	PLA/0,5CB-13
PLA/5CB	PLA/5CB-7	PLA/5CB-10	PLA/5CB-13
PLA/0,5CA	PLA/0,5CA-7	PLA/0,5CA-10	PLA/0,5CA-13
PLA/1CA	PLA/1CA-7	PLA/1CA-10	PLA/1CA-13
PLA/5CA	PLA/5CA-7	PLA/5CA-10	PLA/5CA-13
PLA/0,5MWCNT	PLA/0,5MWCNT-7	PLA/0,5MWCNT-10	PLA/0,5MWCNT-13
PLA/1MWCNT	PLA/1MWCNT-7	PLA/1MWCNT-10	PLA/1MWCNT-13
PLA/5MWCNT	PLA/5MWCNT-7	PLA/5MWCNT-10	PLA/5MWCNT-13

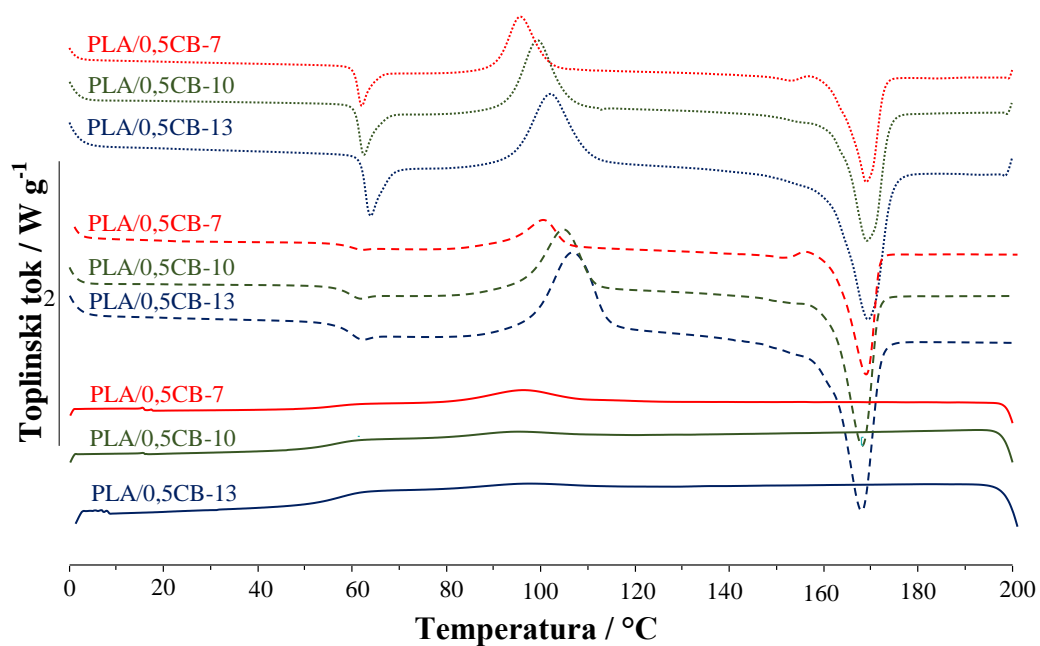
3. REZULTATI

3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

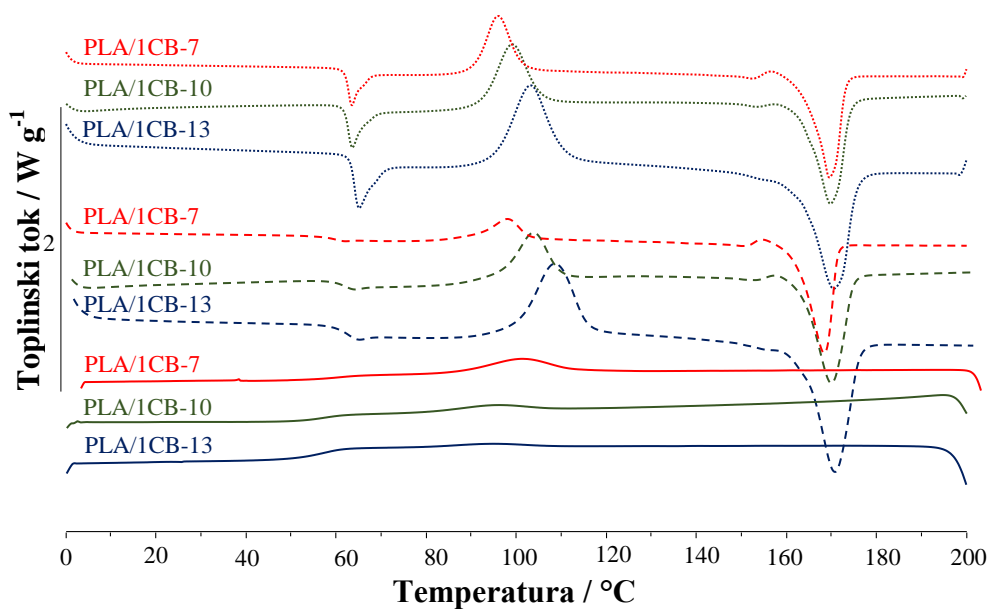
DSC krivulje PLA kompozita prikazane su na slikama 16-25. Krivulje su snimljene tijekom prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja ispitaka, a određene karakteristične temperature i topline prijelaza prikazane su u tablicama 7-15.



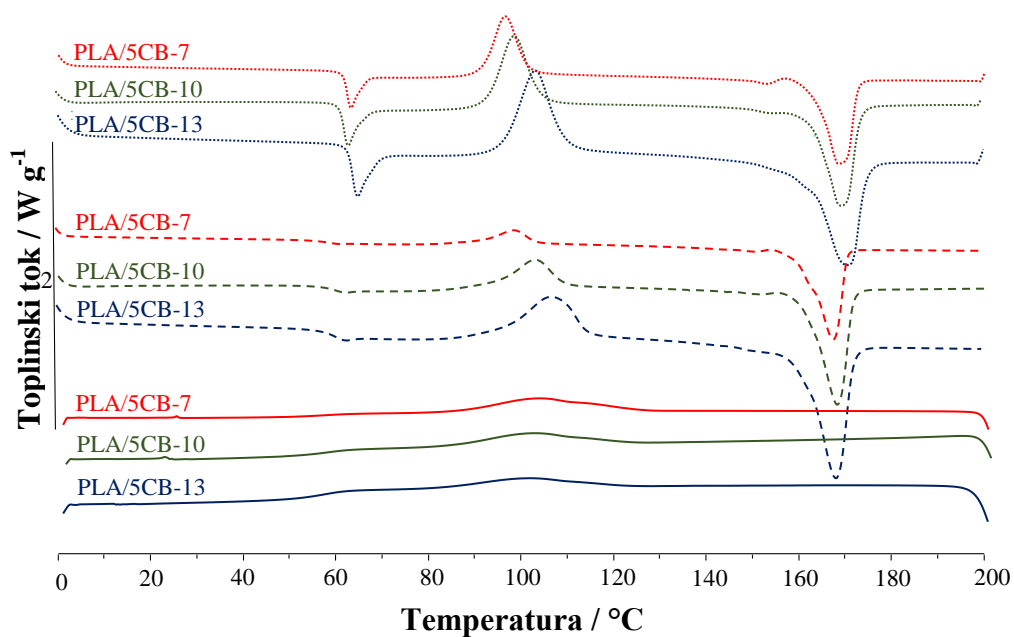
Slika 16. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja PLA snimljene pri brzinama zagrijavanja/hlađenja 7, 10 i 13 °C min⁻¹



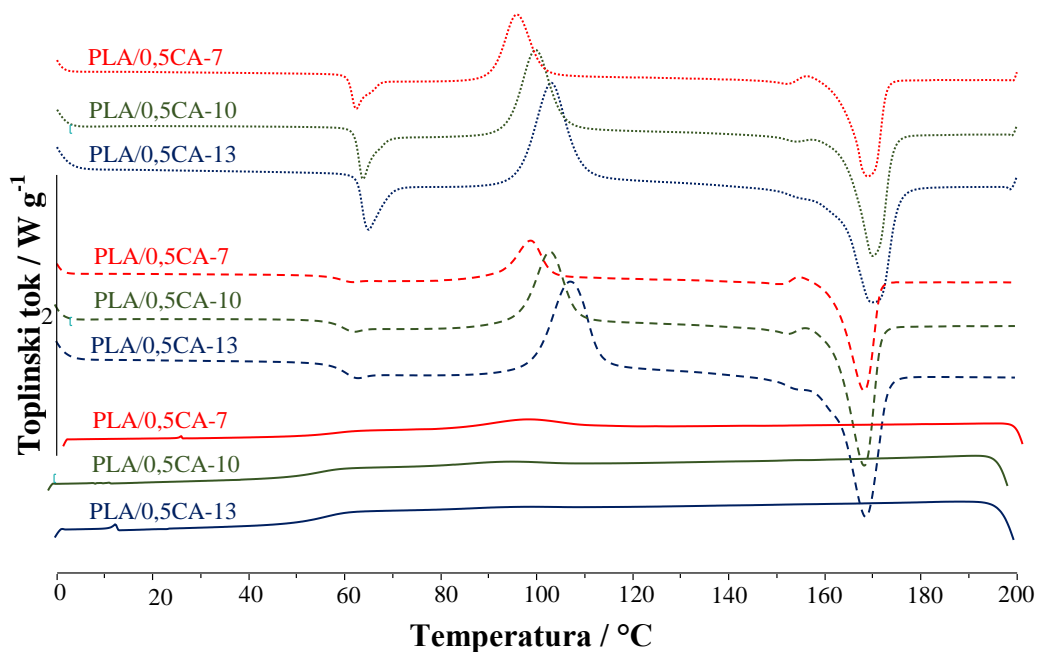
Slika 17. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja PLA/0,5CB kompozita snimljene pri brzinama zagrijavanja/hlađenja 7, 10 i 13 °C min⁻¹



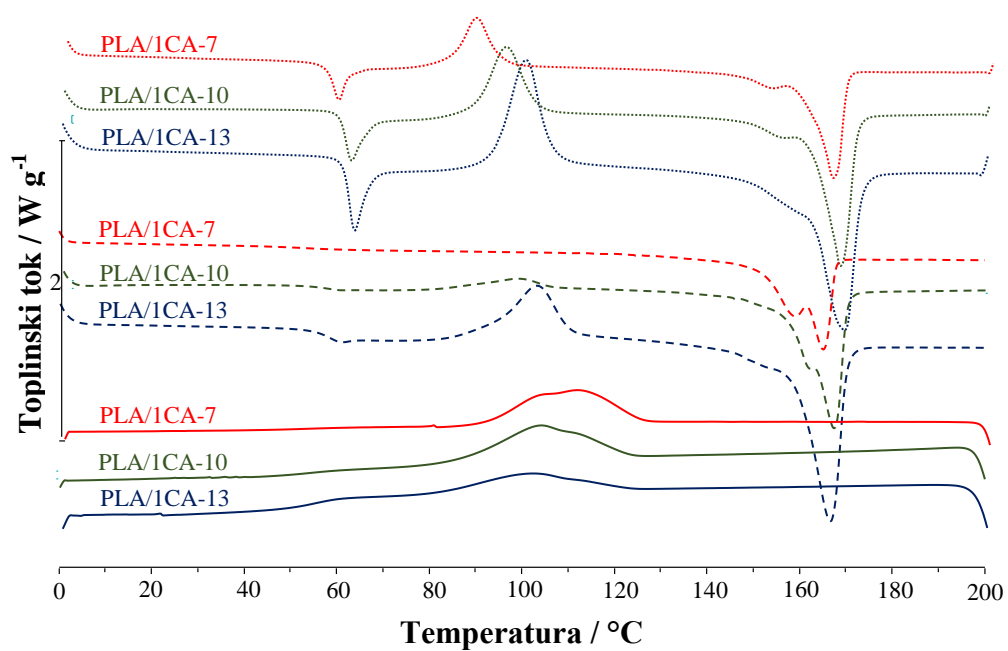
Slika 18. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja PLA/1CB kompozita snimljene pri brzinama zagrijavanja/hlađenja 7, 10 i 13 °C min⁻¹



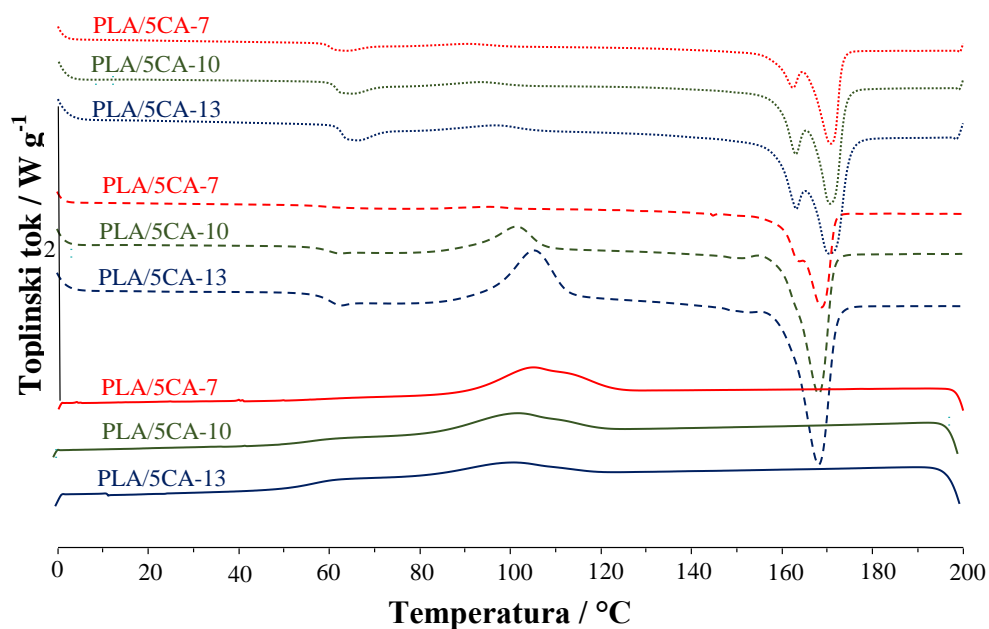
Slika 19. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja PLA/5CB kompozita snimljene pri brzinama zagrijavanja/hlađenja 7, 10 i 13 °C min⁻¹



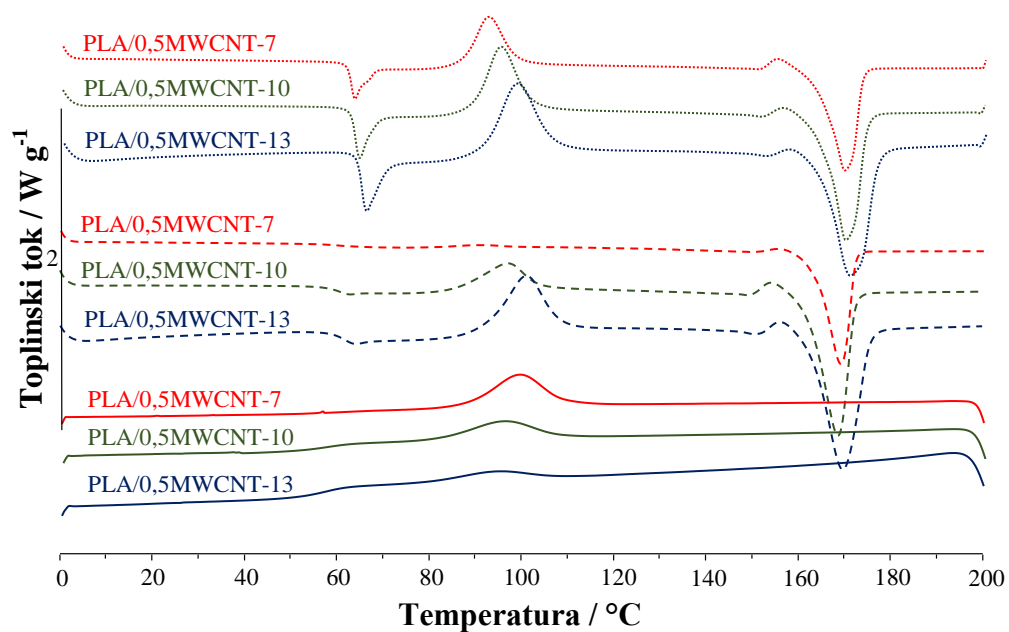
Slika 20. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja PLA/0,5CA kompozita snimljene pri brzinama zagrijavanja/hlađenja 7, 10 i 13 °C min⁻¹



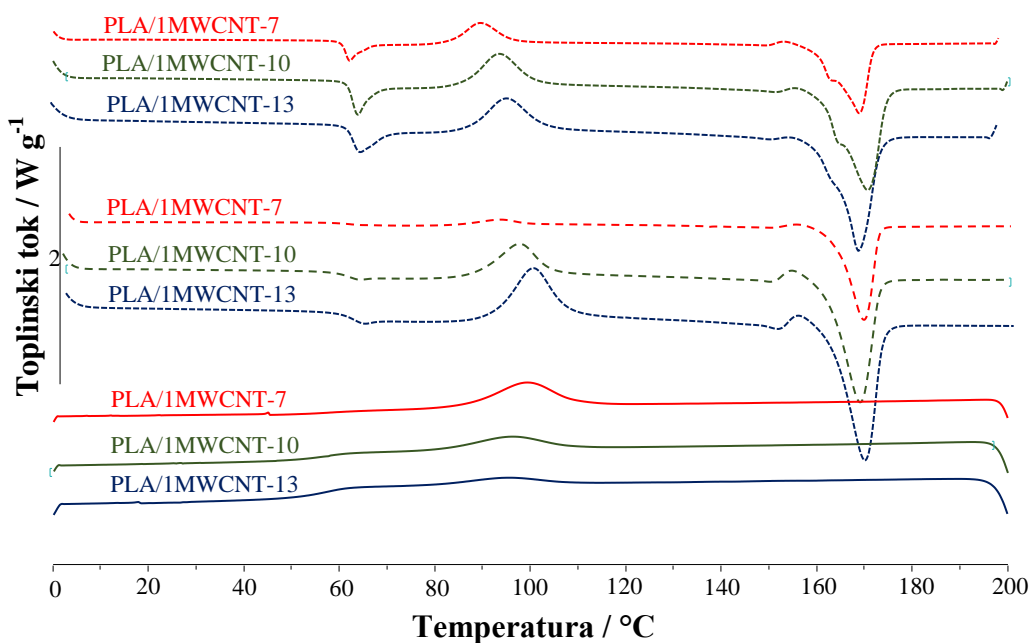
Slika 21. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja PLA/ICA kompozita snimljene pri brzinama zagrijavanja/hlađenja 7, 10 i 13 °C min⁻¹



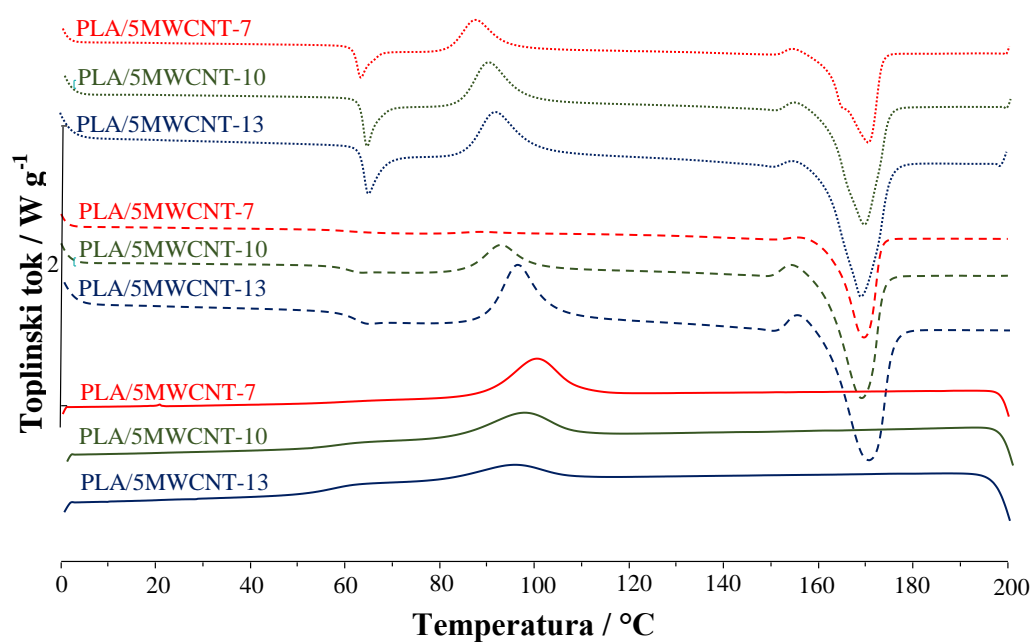
Slika 22. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja PLA/5CA kompozita snimljene pri brzinama zagrijavanja/hlađenja 7, 10 i 13 °C min⁻¹



Slika 23. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja PLA/0,5MWCNT kompozita snimljene pri brzinama zagrijavanja/hlađenja 7, 10 i 13 °C min⁻¹



Slika 24. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja PLA/1MWCNT kompozita snimljene pri brzinama zagrijavanja/hlađenja 7, 10 i 13 °C min⁻¹



Slika 25. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja PLA/5MWCNT kompozita snimljene pri brzinama zagrijavanja/hlađenja 7, 10 i 13 °C min⁻¹

Tablica 7. Značajke DSC krivulja prvog zagrijavanja PLA kompozita pri brzini 7 °C min⁻¹

Uzorak	T _{ei} cc1 / °C	T _{pe} c1 / °C	ΔH _{cc} 1 / J g ⁻¹	T _{ei} pmc1 / °C	T _{pp} mc1 / °C	ΔH _{pmc} 1 / J g ⁻¹	T _{ei} m1 / °C	T _{pm} 1 / °C	-ΔH _m 1 / J g ⁻¹	X _c 1 / %
PLA-7	82,92	88,82 102,10	18,54	151,37	154,19	0,64	161,37	168,30	44,58	29
PLA/0,5CB-7	90,40	95,70	26,06	153,61	156,53	0,85	163,50	168,54 172,56	39,73	16
PLA/1CB-7	90,61	95,96	29,68	153,18	156,32	1,68	164,48	168,96	43,13	16
PLA/5CB-7	91,45	96,56	31,82	153,53	156,64	1,25	163,60	168,06	40,41	11
PLA/0,5CA-7	90,69	95,87	31,57	152,88	155,98	1,78	164,02	168,43	43,42	15
PLA/1CA-7	82,60	88,32	22,77				159,98	152,27 164,92	42,80	22
PLA/5CA-7	78,24	90,55	22,25				164,99	152,27 170,33	41,53	22
PLA/0,5MWCNT-7	86,47	92,31	27,92	151,71	154,71	2,78	163,69	168,89	45,74	22
PLA/1MWCNT-7	83,94	90,28	15,85	151,42	154,48	1,23	161,21	164,51 170,00	43,46	31
PLA/5MWCNT-7	81,66	87,12	16,23	151,14	153,98	1,19	161,16	164,28 169,74	42,46	31

Tablica 8. Značajke DSC krivulja hlađenja PLA/kompozita pri brzini 7 °C min⁻¹

Uzorak	T _{eimc} / °C	T _{pmc} / °C	ΔH _{mc} / J g ⁻¹
PLA-7	114,11	99,95	1,90
PLA/0,5CB-7	108,10	96,22	10,79
PLA/1CB-7	109,75	98,00	14,77
PLA/5CB-7	120,17	102,90 114,47	23,93
PLA/0,5CA-7	109,90	96,82	9,53
PLA/1CA-7	125,00	103,75 110,76	43,10
PLA/5CA-7	123,28	105,15 113,53	32,68
PLA/0,5MWCNT-7	109,19	99,57	28,71
PLA/1MWCNT-7	110,19	99,32	26,38
PLA/5MWCNT- 7	109,51	100,52	29,37

Tablica 9. Značajke DSC krivulja drugog zagrijavanja PLA kompozita pri brzini 7 °C min⁻¹

Uzorak	T _{eig} / °C	T _{mg} / °C	Δc _p / J g ⁻¹ °C ⁻¹	T _{eicc2} / °C	T _{pcc2} / °C	ΔH _{cc2} / J g ⁻¹	T _{eipmc2} / °C	T _{ppmc2} / °C	ΔH _{pmc2} / J g ⁻¹	T _{eim2} / °C	T _{pm2} / °C	-ΔH _{m2} / J g ⁻¹	X _{c2} / %
PLA-7	56,27	58,65	0,618	89,40	97,63 104,76	32,21	151,48	154,23	0,48	161,61	162,96 167,72	44,67	14
PLA/0,5CB-7	55,70	58,05	0,398	90,92	99,41	18,14	151,72	154,84	1,27	161,45	167,37	41,64	27
PLA/1CB-7	57,04	59,28	0,330	90,28	98,00	14,37	151,47	154,50	1,70	162,10	167,81	44,40	35
PLA/5CB-7	55,73	58,43	0,286	91,06	98,91	10,32	151,82	154,24	0,37	161,74	167,50	42,08	36
PLA/0,5CA-7	56,27	58,65	0,446	92,55	98,76	21,32	151,73	154,52	1,76	161,77	167,60	44,81	27
PLA/1CA-7	49,02	55,85	0,151							159,26	158,84 164,68	45,36	49
PLA/5CA-7	55,97	61,00	0,212	83,79	95,61	1,35				162,66	163,78 168,51	41,22	45
PLA/0,5MWCNT-7	56,71	60,59	0,190	81,35	90,48	1,63	151,48	155,32	0,75	163,02	168,43	44,96	48
PLA/1MWCNT-7	56,43	59,63	0,221	82,22	91,44	4,00	150,08	154,17	0,93	162,56	168,34	44,61	45
PLA/5MWCNT-7	56,64	62,88	0,233	81,50	88,61	0,97	151,51	155,53	0,58	163,21	169,17	41,27	46

Tablica 10. Značajke DSC krivulja prvog zagrijavanja PLA kompozita pri brzini 10 °C min⁻¹

Uzorak	T _{eicc1} / °C	T _{pecc1} / °C	ΔH _{cc1} / J g ⁻¹	T _{eipmc1} / °C	T _{ppmc1} / °C	ΔH _{pmc1} / J g ⁻¹	T _{pm1} / °C	T _{efm1} / °C	-ΔH _{m1} / J g ⁻¹	X _{c 1} / %
PLA-10	88,96	99,45	21,06				168,78	161,68	41,68	22
PLA/0,5CB-10	92,90	99,26	26,40				168,61	163,29	37,40	12
PLA/1CB-10	92,48	99,18	26,95	154,26	156,99	0,26	169,26	163,78	34,82	9
PLA/5CB-10	93,26	99,18	30,09				169,30	163,56	35,93	7
PLA/0,5CA-10	93,87	99,84	31,39	154,71	157,03	0,20	169,38	164,13	38,07	7
PLA/1CA-10	88,52	95,60	25,67				167,09	161,03	43,35	19
PLA/5CA-10	81,14	93,09	1,98				155,67 167,09	161,03	40,10	23
PLA/0,5MWCNT-10	88,88	95,10	27,60	152,17	155,91	1,69	169,08	164,29	41,28	17
PLA/1MWCNT-10	85,97	93,50	16,74	151,98	155,20	0,65	164,69 170,12	161,02	41,97	28
PLA/5MWCNT-10	83,66	89,51	16,47	150,76	154,05	1,30	168,46	161,01	40,51	29

Tablica 11. Značajke DSC krivulja hlađenja PLA kompozita pri brzini 10 °C min⁻¹

Uzorak	T _{eimc} / °C	T _{pmc} / °C	ΔH _{mc} / J g ⁻¹
PLA-10	110,72	102,80	0,29
PLA/0,5CB-10	108,37	94,63	2,95
PLA/1CB-10	107,59	95,27	3,81
PLA/5CB-10	117,55	100,99 113,26	13,38
PLA/0,5CA-10	121,81	102,67 112,57	18,18
PLA/1CA-10	123,75	104,20 112,43	31,72
PLA/5CA-10	108,07	95,98	1,81
PLA/0,5MWCNT-10	107,8	96,69	15,80
PLA/1MWCNT-10	108,49	96,00	9,77
PLA/5MWCNT-10	107,81	96,01	13,23

Tablica 12. Značajke DSC krivulja drugog zagrijavanja PLA kompozita pri brzini 10 °C min⁻¹

Uzorak	T _{eig} / °C	T _{mg} / °C	Δc _p / J g ⁻¹ °C ⁻¹	T _{eicc2} / °C	T _{pcc2} / °C	ΔH _{cc2} / J g ⁻¹	T _{eipmc2} / °C	T _{ppmc2} / °C	ΔH _{pmc2} / J g ⁻¹	T _{eim2} / °C	T _{pm2} / °C	-ΔH _{m2} / J g ⁻¹	X _{c2} / %
PLA-10	56,79	59,20	0,604	96,21	103,08 111,98	24,23				159,55	167,60	41,78	19
PLA/0,5CB-10	56,46	58,51	0,505	96,19	104,91	28,80				161,62	167,54	39,34	5
PLA/1CB-10	58,27	60,30	0,391	95,09	102,64	21,82	152,73	156,00	0,66	162,04	168,24	37,53	18
PLA/5CB-10	56,77	59,09	0,333	93,72	103,04	18,08	152,73	154,90	0,10	161,53	167,73	39,10	24
PLA/0,5CA-10	57,06	59,44	0,535	96,75	103,31	29,64	153,27	156,04	0,74	162,18	167,98	40,01	12
PLA/1CA-10	52,84	56,10	0,180	83,02	98,12	5,79				159,18	161,17 165,98	43,67	41
PLA/5CA-10	57,10	59,57	0,282	91,65	101,48	11,88	152,05	154,72	0,30	161,72	167,74	39,19	31
PLA/0,5MWCNT-10	57,73	60,02	0,346	85,57	96,99	14,76	150,13	153,92	2,73	161,78	168,02	43,76	34
PLA/1MWCNT-10	57,57	59,92	0,404	87,39	96,67	18,09	150,63	154,24	2,67	161,69	168,02	43,69	31
PLA/5MWCNT-10	57,79	60,49	0,280	85,84	92,81	11,30	150,29	154,07	2,14	161,24	168,61	42,66	38

Tablica 13. Značajke DSC krivulja prvo zagrijavanje PLA kompozita pri brzini 13 °C min⁻¹

Uzorak	T _{eicc1} / °C	T _{pec1} / °C	ΔH _{cc1} / J g ⁻¹	T _{eipmc1} / °C	T _{ppmc1} / °C	ΔH _{pmc1} / J g ⁻¹	T _{pm1} / °C	T _{efm1} / °C	-ΔH _{m1} / J g ⁻¹	X _{c 1} / %
PLA-13	92,10	98,84 109,69	11,70				161,09 171,01	161,77	36,85	27
PLA/0,5CB-13	93,92	102,01	25,48				168,61	161,97	37,68	13
PLA/1CB-10	95,08	103,14	31,11				169,71	162,94	36,58	6
PLA/5CB-13	95,99	103,17	29,86				169,95	162,15	36,09	7
PLA/0,5CA-13	96,17	103,23	33,07				160,98 169,58	162,63	35,32	2
PLA/1CA-13	92,89	100,15	29,38				156,47 168,17	160,40	43,88	16
PLA/5CA-13	82,80	96,44	2,41				162,63 169,83	163,90	38,41	16
PLA/0,5MWCNT-13	90,78	98,44	28,22	153,10	156,93	0,90	169,85	163,94	38,13	12
PLA/1MWCNT-13	88,21	96,31	17,50	152,50	155,69	0,32	164,96 169,82	164,73	40,20	25
PLA/5MWCNT-13	85,55	91,75	13,83	151,13	154,41	0,63	168,42	160,95	37,94	28

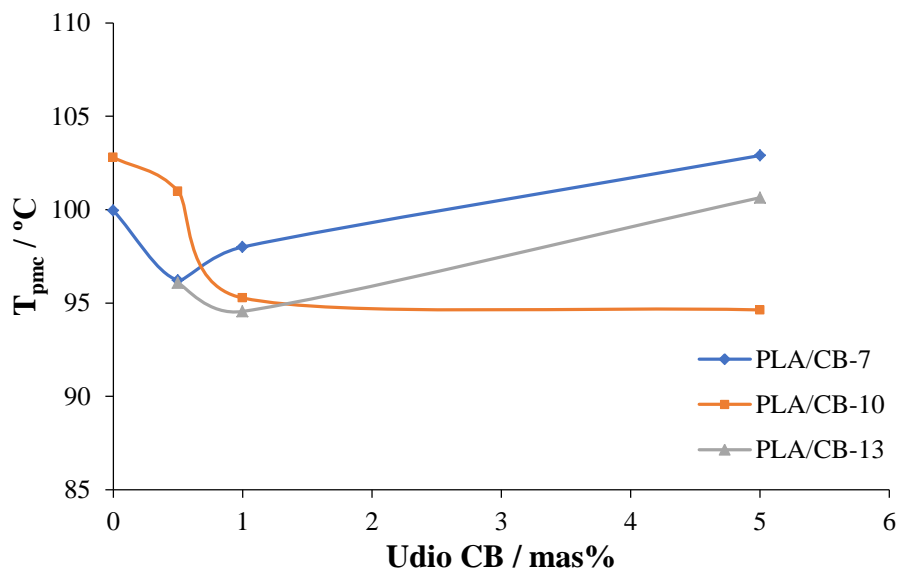
Tablica 14. Značajke DSC krivulja hlađenja PLA kompozita pri brzini 13 °C min⁻¹

Uzorak	T_{eimc} / °C	T_{pmc} / °C	ΔH_{mc} / J g⁻¹
PLA-13			
PLA/0,5CB-13	110,48	96,08	1,86
PLA/1CB-10	106,75	94,55	1,42
PLA/5CB-13	117,43	100,64	7,83
PLA/0,5CA-13			
PLA/1CA-13	119,21	101,53	13,56
PLA/5CA-13	116,96	100,85	7,80
PLA/0,5MWCNT-13	107,07	94,36	4,55
PLA/1MWCNT-13	108,00	95,22	3,98
PLA/5MWCNT-13	106,57	95,24	7,19

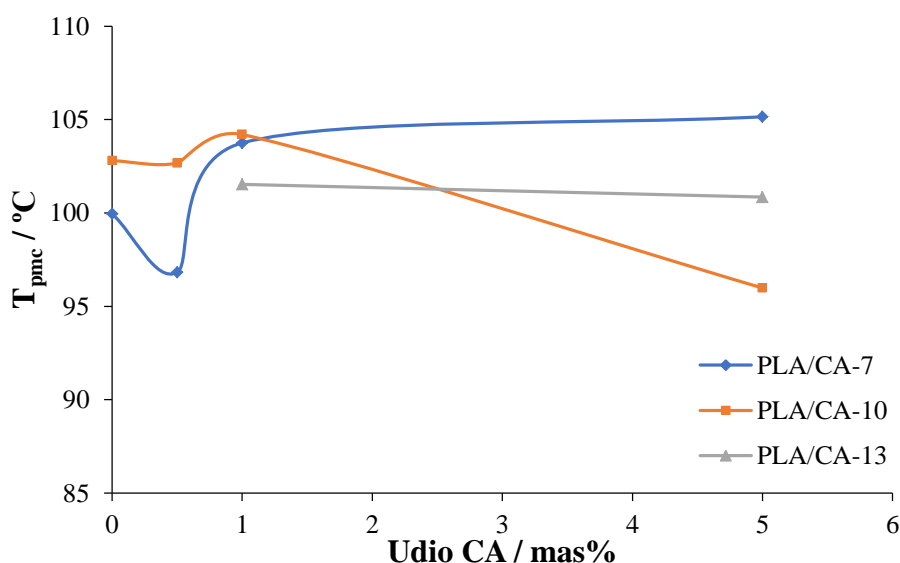
Tablica 15. Značajke DSC krivulja drugog zagrijavanja PLA kompozita pri brzini 13 °C min⁻¹

Uzorak	T _{eig} / °C	T _{mg} / °C	Δc _p / Jg ⁻¹ °C ⁻¹	T _{eicc2} / °C	T _{pcc2} / °C	ΔH _{cc2} / J g ⁻¹	T _{eipmc2} / °C	T _{ppmc2} / °C	ΔH _{pmc2} / J g ⁻¹	T _{eim2} / °C	T _{pm2} / °C	-ΔH _{m2} / J g ⁻¹	X _{c2} / %
PLA-13	57,23	59,57	0,557	105,41	105,54 113,53	8,60				159,57	167,33	35,62	29
PLA/0,5CB-13	56,47	58,90	0,540	97,59	106,76	31,27				161,25	167,19	36,96	5
PLA/1CB-10	57,71	60,31	0,550	98,17	106,98	31,15				162,01	168,54	37,72	7
PLA/5CB-13	57,34	59,83	0,413	95,54	107,10	23,32				161,29	167,63	37,98	17
PLA/0,5CA-13	57,19	59,55	0,533	99,54	107,28	31,89				162,12	168,14	35,46	4
PLA/1CA-13	54,95	57,54	0,367	92,36	103,00	20,72				158,51	165,69	43,02	24
PLA/5CA-13	57,26	59,67	0,403	95,24	105,41	21,91				161,52	154,77 167,69	36,12	16
PLA/0,5MWCNT-13	58,55	60,87	0,431	91,90	101,17	23,55	152,04	156,04	1,94	162,44	169,10	40,25	20
PLA/1MWCNT-13	57,70	60,00	0,487	90,21	98,72	25,11	150,74	154,40	2,77	161,32	167,55	39,93	19
PLA/5MWCNT-13	58,31	60,82	0,382	89,26	95,87	18,61	151,00	154,84	2,26	161,05	169,47	39,30	26

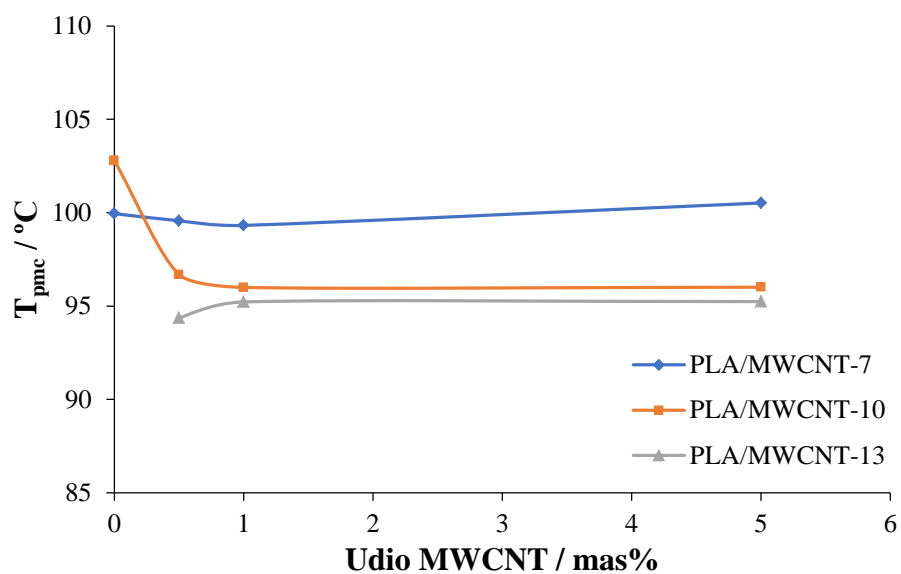
Na slikama 26-46 prikazane su ovisnosti nekih toplinskih značajki DSC krivulja hlađenja i drugog zagrijavanja PLA kompozita, uzimajući u obzir utjecaj različitih ugljikovih punila pri istim simuliranim uvjetima prerade te istog ugljikovog punila pri različitim simuliranim uvjetima prerade. Iako su prethodno prikazane DSC krivulje prvog zagrijavanja, kao i pripadajuće tablice, ono se u ovom radu nije uzelo u daljnje razmatranje jer pokazuje toplinske značajke pod utjecajem toplinske prošlosti materijala (pripreme kompozita), a ne simuliranih uvjeta.



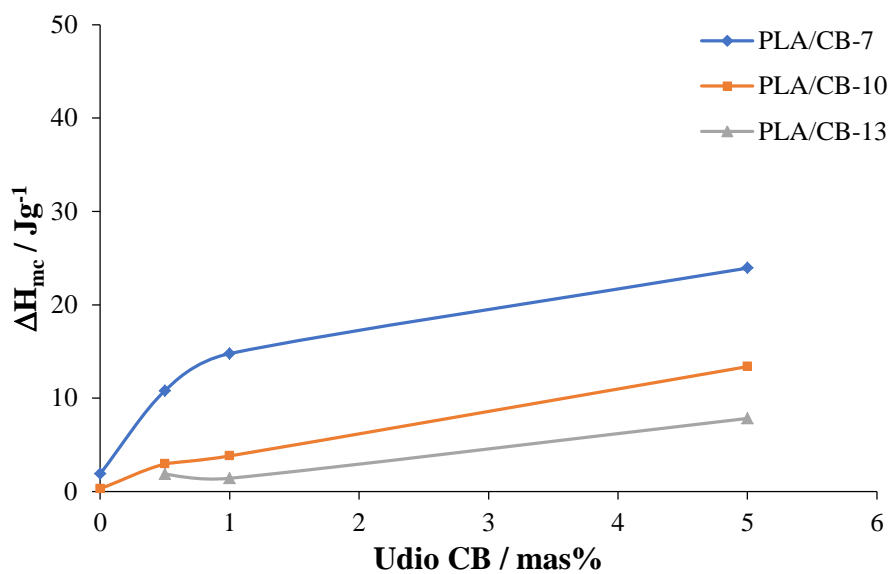
Slika 26. Ovisnost T_{pmc} o udjelu CB u PLA kompozitu nakon hlađenja brzinom 7, 10 i 13 °C min⁻¹



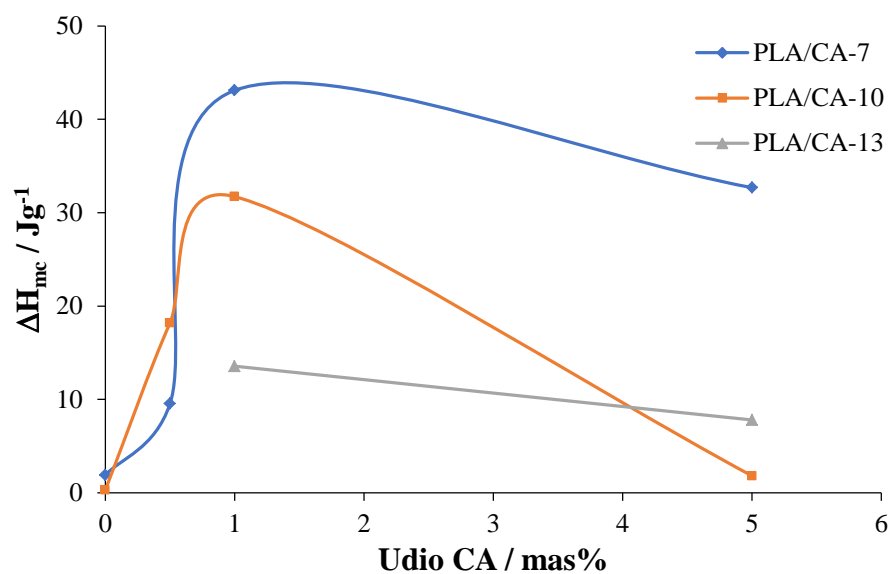
Slika 27. Ovisnost T_{pmc} o udjelu CA u PLA kompozitu nakon hlađenja brzinom 7, 10 i 13 °C min⁻¹



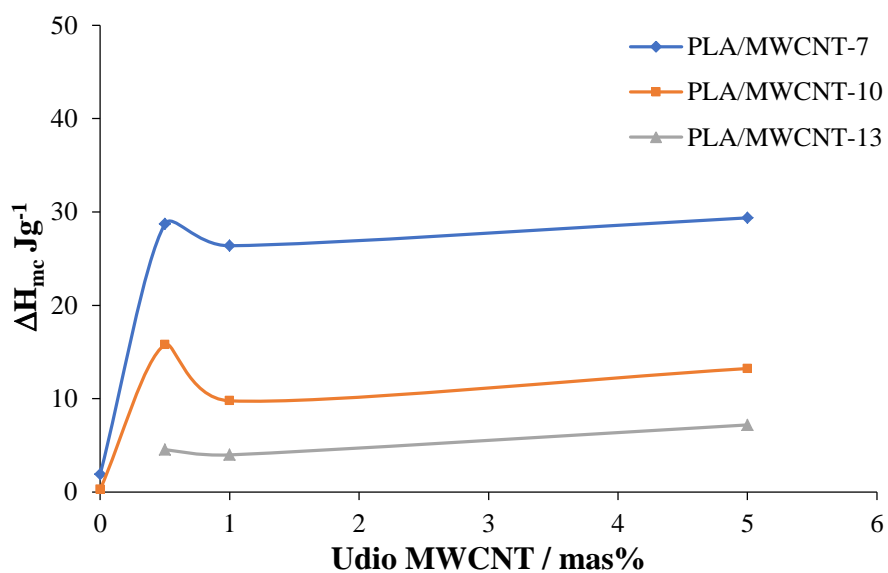
Slika 28. Ovisnost T_{pmc} o udjelu MWCNT u PLA kompozitu nakon hlađenja brzinom 7, 10 i 13 °C min⁻¹



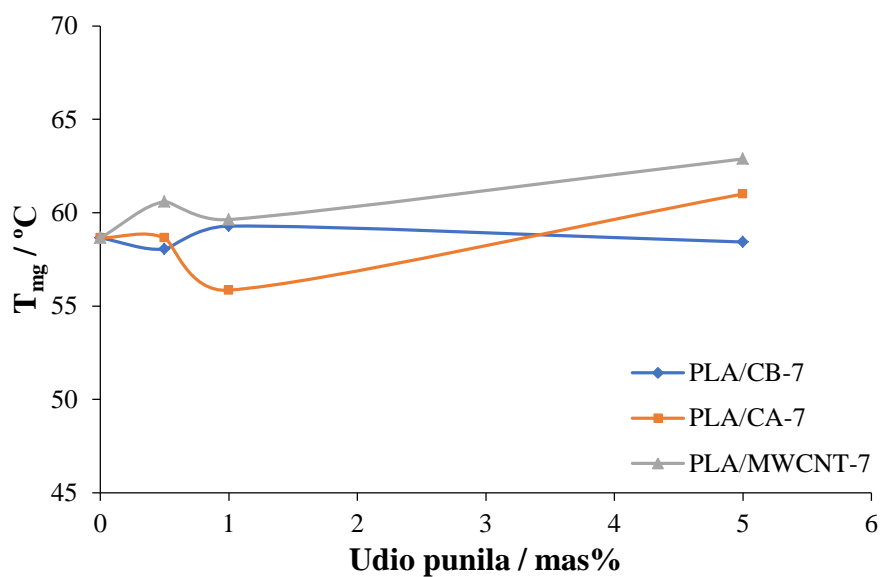
Slika 29. Ovisnost ΔH_{mc} o udjelu CB u PLA kompozitu nakon hlađenja brzinom 7, 10 i 13 °C min⁻¹



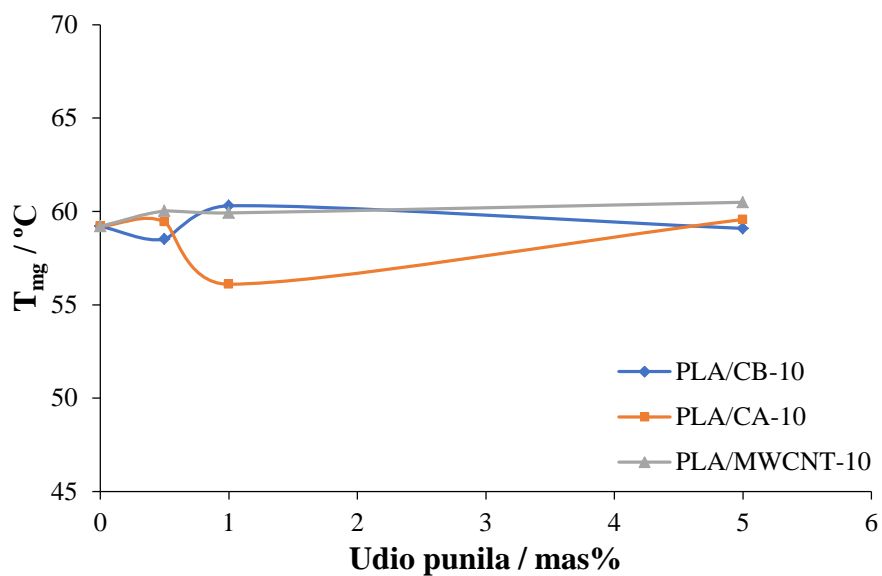
Slika 30. Ovisnost ΔH_{mc} o udjelu CA u PLA kompozitu nakon hlađenja brzinom 7, 10 i 13 °C min⁻¹



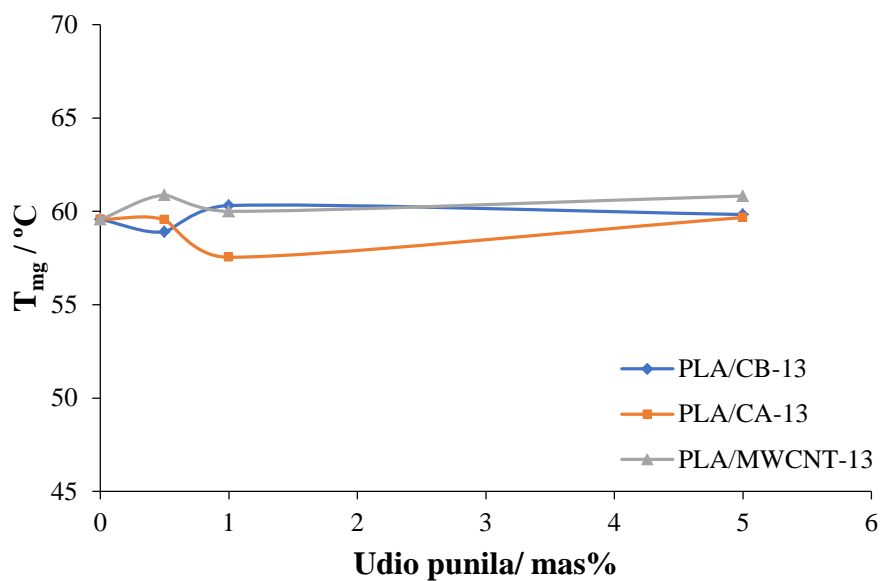
Slika 31. Ovisnost ΔH_{mc} o udjelu MWCNT u PLA kompozitu nakon hlađenja brzinom 7, 10 i 13 °C min⁻¹



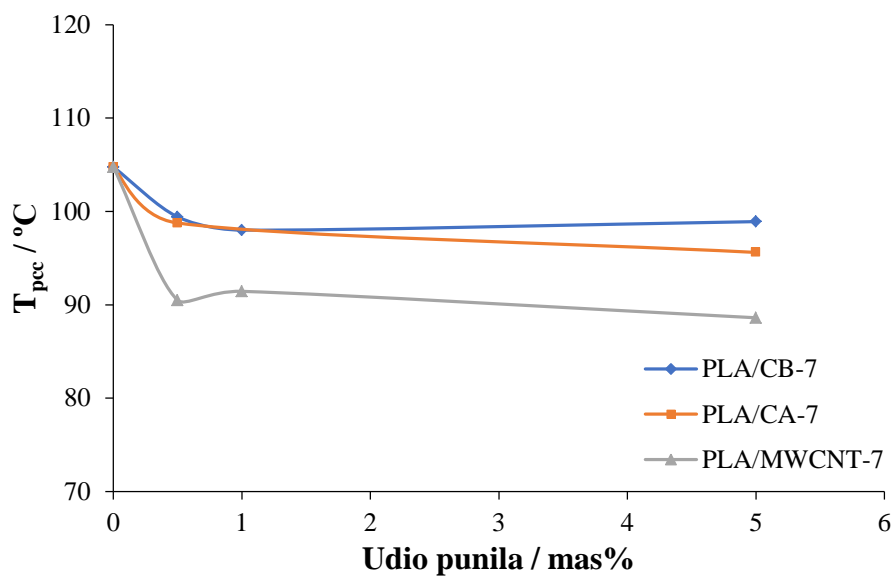
Slika 32. Ovisnost T_{mg} o udjelu CB, CA i MWCNT u PLA kompozitima nakon drugog zagrijavanja brzinom $7\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$



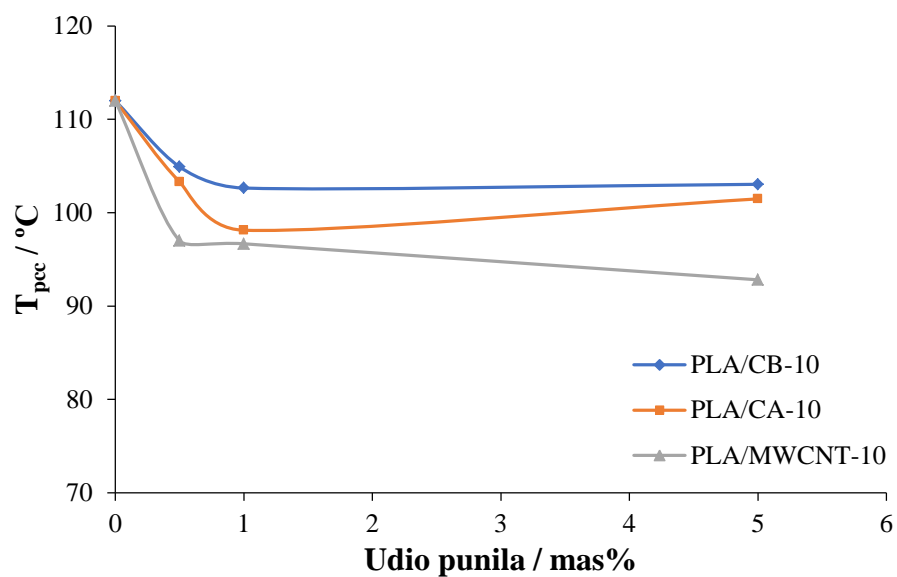
Slika 33. Ovisnost T_{mg} o udjelu CB, CA i MWCNT u PLA kompozitima nakon drugog zagrijavanja brzinom $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$



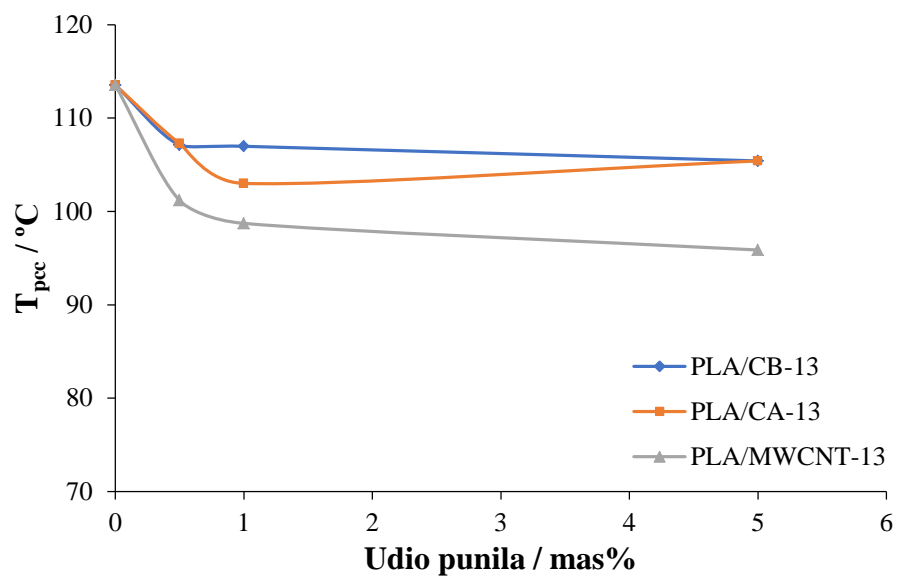
Slika 34. Ovisnost T_{mg} o udjelu CB, CA i MWCNT u PLA kompozitima nakon drugog zagrijavanja brzinom $13\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$



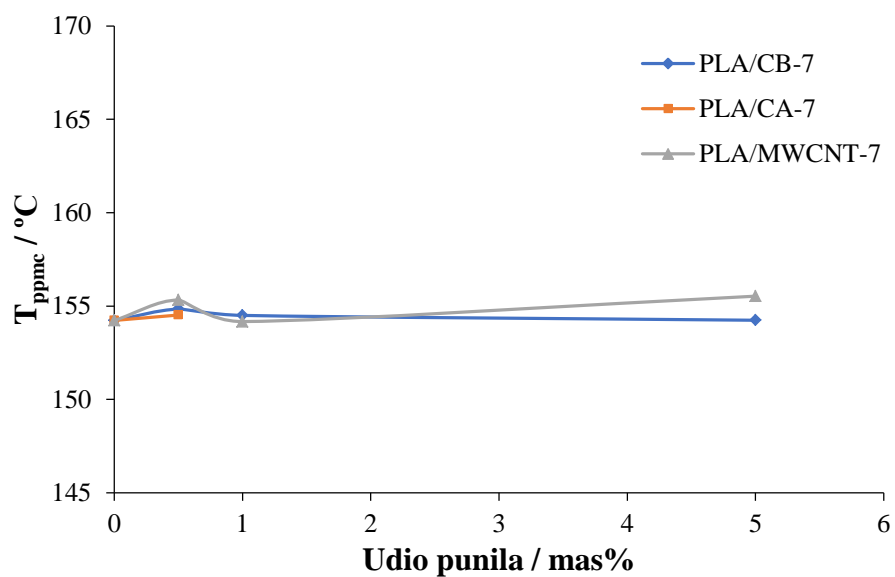
Slika 35. Ovisnost T_{pec} o udjelu CB, CA i MWCNT u PLA kompozitima nakon drugog zagrijavanja brzinom $7\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$



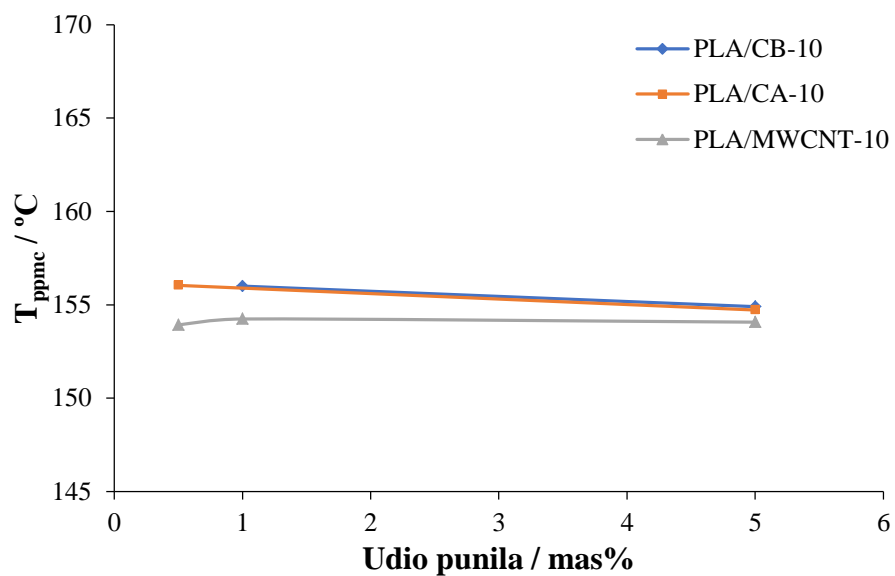
Slika 36. Ovisnost T_{pcc} o udjelu CB, CA i MWCNT u PLA kompozitima nakon drugog zagrijavanja brzinom $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$



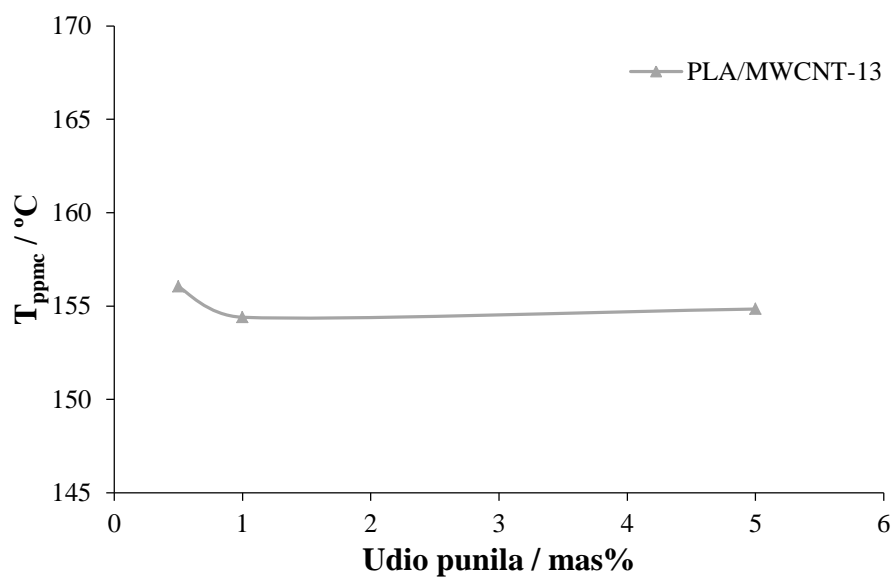
Slika 37. Ovisnost T_{pcc} o udjelu CB, CA i MWCNT u PLA kompozitima nakon drugog zagrijavanja brzinom $13\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$



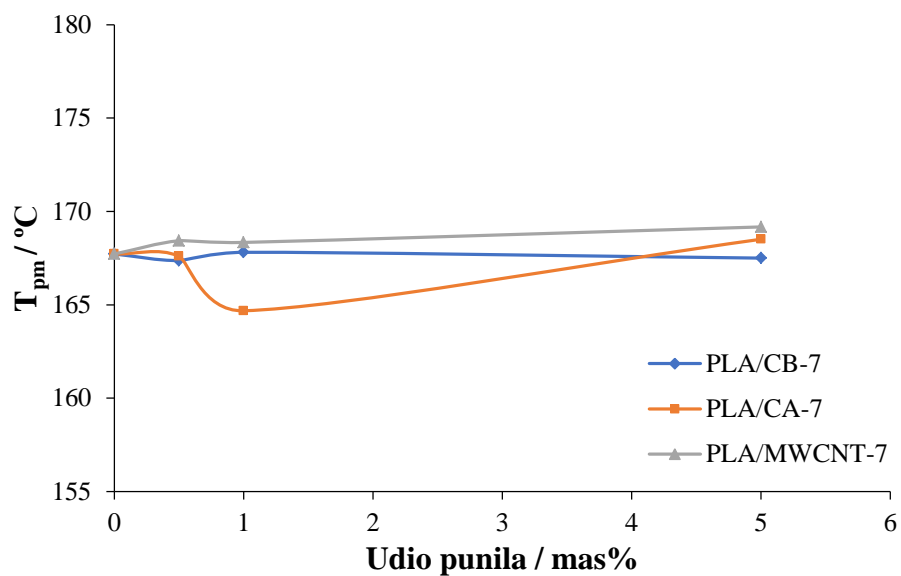
Slika 38. Ovisnost T_{ppmc} o udjelu CB, CA i MWCNT u PLA kompozitima nakon drugog zagrijavanja brzinom $7\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$



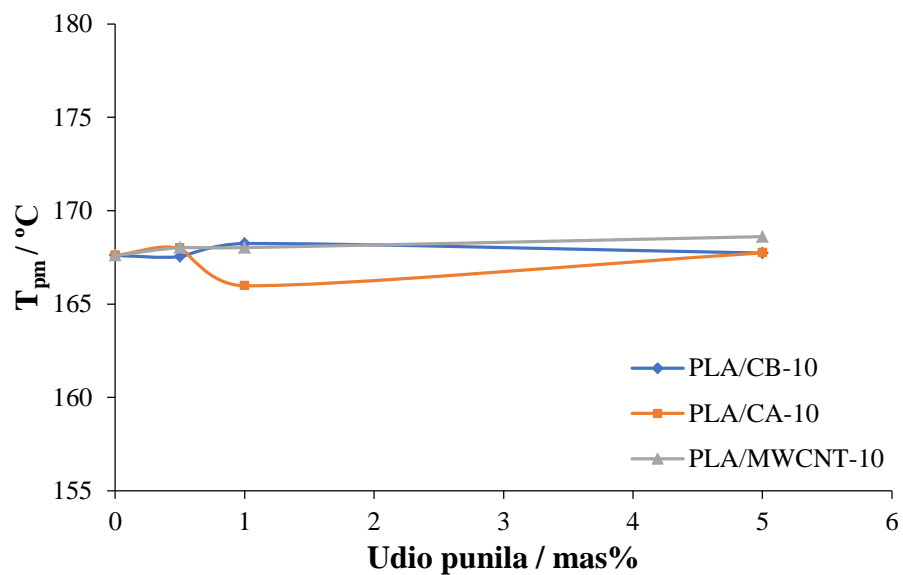
Slika 39. Ovisnost T_{ppmc} o udjelu CB, CA i MWCNT u PLA kompozitima nakon drugog zagrijavanja brzinom $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$



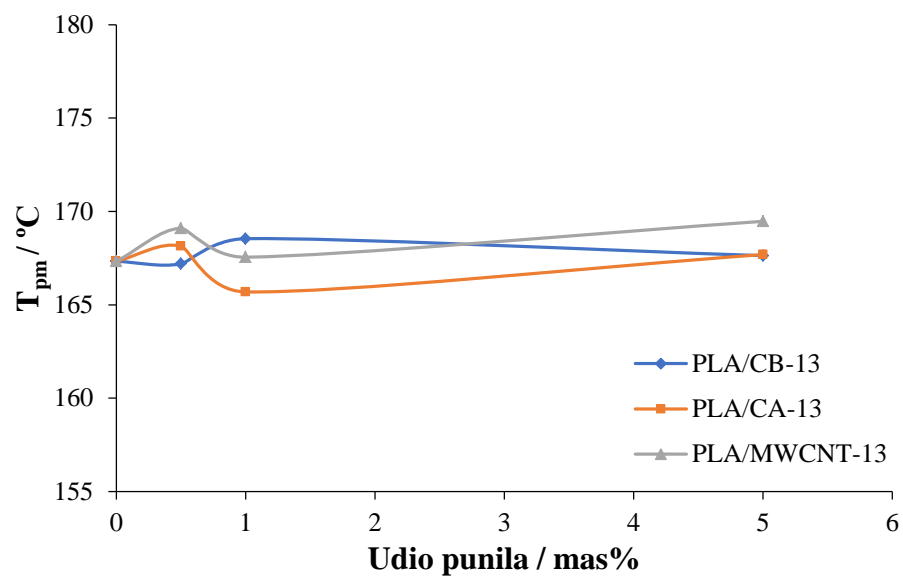
Slika 40. Ovisnost T_{ppmc} o udjelu MWCNT u PLA kompozitima nakon drugog zagrijavanja brzinom $13\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$



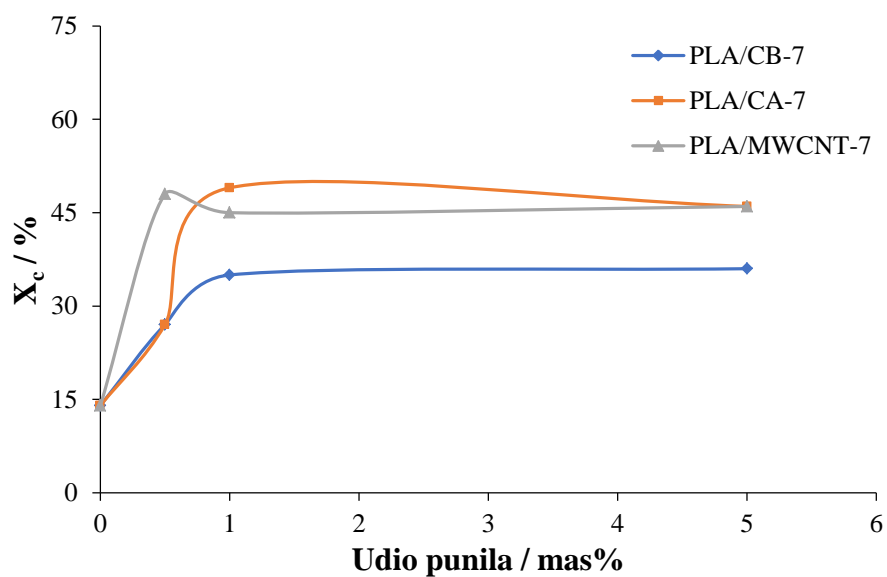
Slika 41. Ovisnost T_{pm} o udjelu CB, CA i MWCNT u PLA kompozitima nakon drugog zagrijavanja brzinom $7\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$



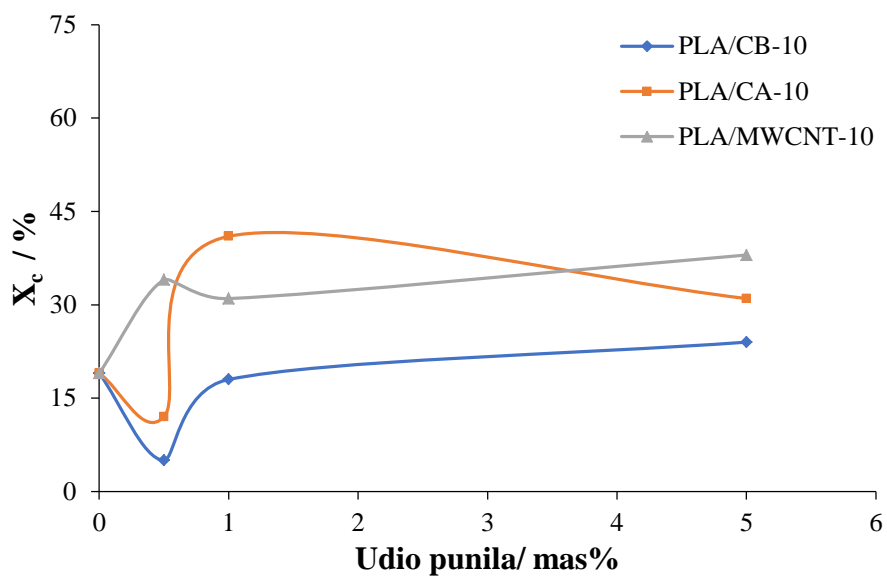
Slika 42. Ovisnost T_{pm} o udjelu CB, CA i MWCNT u PLA kompozitima nakon drugog zagrijavanja brzinom $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$



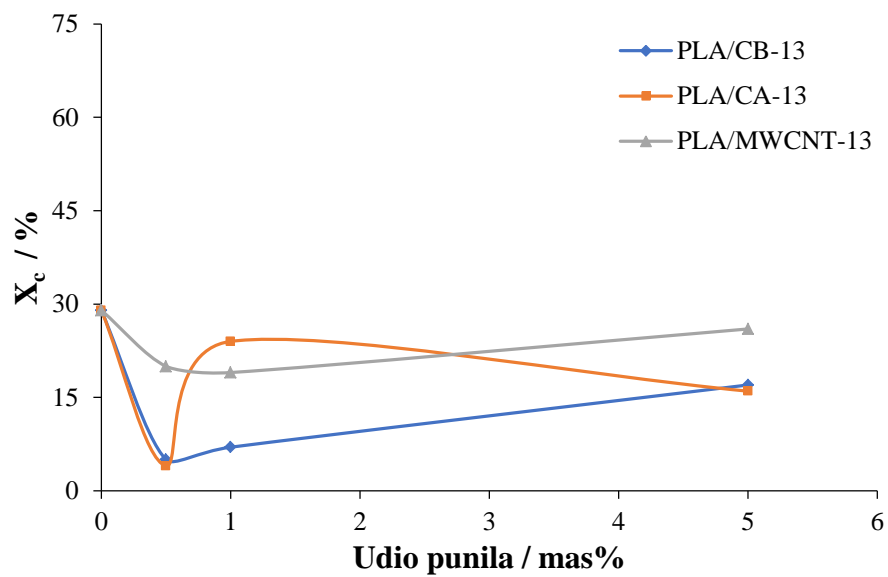
Slika 43. Ovisnost T_{pm} o udjelu CB, CA i MWCNT u PLA kompozitima nakon drugog zagrijavanja brzinom $13\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$



Slika 44. Ovisnost X_c o udjelu CB, CA i MWCNT u PLA kompozitima nakon drugog zagrijavanja brzinom $7\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$



Slika 45. Ovisnost X_c o udjelu CB, CA i MWCNT u PLA kompozitima nakon drugog zagrijavanja brzinom $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$



Slika 46. Ovisnost X_c o udjelu CB, CA i MWCNT u PLA kompozitima nakon drugog zagrijavanja brzinom $13\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

4. RASPRAVA

Primjenom DSC-a istraživao je utjecaj simuliranih uvjeta prerade na toplinska svojstva i kristalnost PLA kompozita s ugljikovim punilima. Uslijed različitih brzina zagrijavanja/hlađenja (7, 10 i 13 °Cmin⁻¹) došlo je do pomjeranja faznih prijelaza (kristalizacija iz taline, staklasti prijelaz, hladna kristalizacije, kristalizacije prije taljenja i taljenje). Manja brzina zagrijavanja/hlađenja dovodi do ranije pojave prijelaza, a veća do kasnije pojave prijelaza. Na DSC krivuljama uočava se i promjena izgleda prijelaza (npr. oštri izraženi pikovi prelaze u zaobljene manje izražene pikove), neki se prijelazi više ne vide kod većih brzina, a kod nekih je došlo do pojave ramena na osnovnom piku prijelaza (pri manjim brzinama). Promjene koje su uočene, a prikazane su na slikama 16-25, jasno ukazuju na utjecaj različitih uvjeta zagrijavanja/hlađenja, tj. različitih toplinskih uvjeta tijekom prerade na toplinska, ali i ostala konačna svojstva istraživanih PLA kompozita i ne mogu se zanemariti. Određene toplinske značajke iz DSC krivulja prikazane su u tablicama 7-15, ali zbog lakšeg tumačenja promjena koje su nastupile zbog utjecaja različitih ugljikovih punila, te različitih udjela punila i različitih uvjeta zagrijavanja/hlađenja na toplinska svojstva PLA kompozita toplinske značajke se prikazane na slikama 26-46. Ovakvim prikazom se želi staviti naglasak na ciljeve rada, tj. prikazati utjecaj istog ugljikovog punila pri različitim simuliranim uvjetima prerade na toplinska svojstva PLA kompozita te različitih ugljikovih punila pri istim simuliranim uvjetima prerade. U razmatranje je uzeto 7 toplinskih značajki (T_{pmc} , ΔH_{mc} , T_{mg} , T_{pcc} , T_{ppmc} , T_{pm} i X_c). Prvo zagrijavanje svih uzoraka se u ovom radu nije dalje analiziralo, jer ono pokazuje toplinske značajke pod utjecajem toplinske prošlosti materijala uslijed pripreme kompozita, a ne simuliranih uvjeta prerade.

Nakon zagrijavanja uzoraka do 200 °C uslijedio je izotermni dio mjerenja (2 min), kojim se nastojalo poništiti toplinsku prošlost materijala i rastaliti u potpunosti svu prisutnu kristalnu fazu kako bi se od 100% amorfne taline započela simulacija uvjeta hlađenja tijekom prerade PLA kompozita. Temperatura kristalizacije iz taline u vršku egzoterme (T_{pmc}) se nalazi u intervalu 95-105 °C kod svih PLA kompozita neovisno o vrsti ugljikova punila i brzini hlađenja, slike 26-28. S povećanjem udjela punila dolazi do različitih promjena vrijednosti T_{pmc} kod različitih punila i različitih brzina hlađenja, što samo govori o složenosti promjena koje nastaju dodatkom punila i utjecaja različitih brzina zagrijavanja. Važno je napomenuti kako se pri brzini hlađenja 13 °Cmin⁻¹ nije pojavila kristalizacija iz taline kod čistog PLA i PLA/0,5CA kompozita. Pri velikim

brzinama hlađenja kristalizacija počinje pri nižim temperaturama, jer su makromolekulni lanci manje fleksibilni, manje pokretni i imaju manje vremena za difuziju u kristalnu rešetku i formiranje pravilnih kristala.²⁷ Vrijednosti topline kristalizacije iz taline (ΔH_{mc}) se nalaze u intervalu 0-45 Jg⁻¹, slike 29-31. S povećanjem udjela punila dolazi do različitih promjena vrijednosti ΔH_{mc} kod različitih punila i različitih brzina hlađenja, što se uočilo i kod T_{pmc} . Najveće vrijednosti su postignute kod PLA kompozita s dodatkom 1 mas% CA punila kod svih brzina hlađenja, pa zatim slijedi MWCNT s udjelom od 0,5 mas% te CB s udjelom od 5 mas%. Ugljikova punila djeluju kao nukleacijski agensi PLA kristalizacije tijekom hlađenja pri čemu je CA najbolji. Zaključak je da treba imati na umu simulirane uvjete pri kojima su postignuti rezultati uz odgovarajući udio punila u PLA kompozitu kad se žele dobiti određene svojstva ovih kompozita.

Nakon kontroliranih uvjeta hlađenja uslijedilo je ponovno zagrijavanje kako bi se odredile toplinske značajke prilikom zagrijavanja PLA kompozita. Razlog je bolji uvid u utjecaj različitih simuliranih uvjeta prerade i različitih ugljikovih punila na toplinska svojstva i kristalnost PLA. Temperatura staklastog prijelaza pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti (T_{mg}) nalazi se u intervalu 55-62 °C kod svih PLA kompozita neovisno o vrsti ugljikova punila i brzini zagrijavanja, slike 32-34. S povećanjem udjela punila dolazi do različitih promjena vrijednosti T_{mg} koje nisu značajne. Izgled krivulja PLA kompozita pojedinog punila kod svih brzina zagrijavanja je isti, tj. promjena vrijednosti T_{mg} se odvija na isti način što ukazuje na dobru homogenost uzoraka i očiti različiti utjecaj udjela ugljikova punila na toplinske značajke PLA. Kod višestijenih ugljikovih nanocijevi, tj. MWCNT postignuta je najveća promjena T_{mg} od 4 °C prema većim temperaturama od čistog PLA.

Temperatura hladne kristalizacije u vršku egzoterme (T_{pcc}) se nalazi u intervalu 90-115 °C kod svih PLA kompozita neovisno o vrsti ugljikova punila i brzini zagrijavanja, slike 35-37. S dodatkom bilo kojeg ugljikova punila od 0,5 mas% dolazi do pada vrijednosti T_{pcc} , a s daljnjim povećanjem udjela punila se blago snižava. I u slučaju T_{pcc} izgled krivulja PLA kompozita s pojedinim punilom kod svih brzina zagrijavanja je isti. Vrijednosti T_{pcc} su najveće kod PLA/CB kompozita kod svih brzina zagrijavanja, pa zatim slijede PLA/CA te PLA/MWCNT kompoziti. Treba napomenuti kako čisti PLA kod svih brzina zagrijavanja ima prisutno rame na faznom prijelazu hladne kristalizacije što ukazuje na prisutnost dviju kristalnih modifikacija PLA nastalih tijekom hlađenja koje uvelike utječu na konačna svojstva PLA. Temperatura

kristalizacije prije taljenja u vršku egzoterme (T_{ppmc}) se nalazi oko 155 °C kod PLA kompozita neovisno o vrsti ugljikova punila i brzini zagrijavanja, slike 38-40. Kristalizacija prije taljenja se ne javlja kod svih udjela ugljikovih punila i pod velikim je utjecajem brzine zagrijavanja. Kod brzine zagrijavanja 13 °Cmin⁻¹ pojavljuje samo kod MWCNT punila, što dodatno ukazuje na veliki utjecaj simuliranih uvjeta prerade na svojstva PLA. Treba voditi računa o uvjetima prerade, udjelima punila i vrsti ugljikova punila kako bi se dobila željena svojstva PLA kompozita.

Temperatura u vršku endoterme taljenja (T_{pm}) se nalazi u intervalu 164-169 °C kod svih PLA kompozita neovisno o vrsti ugljikova punila i brzini zagrijavanja, slike 41-43. I u slučaju T_{pm} izgled krivulja PLA kompozita s pojedinim punilom kod svih brzina zagrijavanja je gotovo isti. Nije došlo do velike promjene vrijednosti T_{pm} s povećanjem udjela ugljikovih punila, dodatkom različitog punila te simuliranjem različitih brzina zagrijavanja. Najveći utjecaj na taljenje se javlja kod PLA/CA kompozita kod kojih se kod svih brzina zagrijavanja uočavaju dva preklapljena pika taljenja. Pojava dva pika taljenja također ukazuju na prisutnost dviju kristalnih modifikacija PLA nastalih uslijed različitih udjela punila i pod djelovanjem različitih simuliranih uvjeta prerade. Vrijednosti stupnja kristalizacije (X_c) PLA kompozita se kod brzine zagrijavanja 7, 10 i 13 °Cmin⁻¹ nalaze u intervalu 14-48%, 5-48% i 5-29%, slike 44-46. S povećanjem udjela punila dolazi do različitih promjena vrijednosti X_c kod različitih punila i različitih brzina hlađenja, što potvrđuje zaključak o složenosti promjena koje nastaju dodatkom punila i utjecajem različitih brzina zagrijavanja. Kako raste brzina zagrijavanja tako opada X_c . Kod brzine zagrijavanja 7 °Cmin⁻¹ X_c čistog PLA je manja u odnosu na X_c svih kompozita, kod brzine zagrijavanja 10 °Cmin⁻¹ neke su vrijednosti X_c manje a neke veće od X_c čistog PLA dok u slučaju brzine 13 °Cmin⁻¹ vrijednosti X_c svih kompozita su manje u odnosu na čisti PLA. Dakle, može se zaključiti kako ugljikova punila ovisno o brzini zagrijavanja ponekad djeluju kao nukleacijski agensi a ponekad kao prepreka kristalizaciji. Prema Ohkiti i suradnicima X_c se smanjuje jer nukleacijski agens kod nekih udjela punila sprječava kretanje molekula polimera i na taj način onemogućava slaganje polimernih lanaca.²⁸ Općenito se također može zaključiti kako MWCNT kod svih brzina zagrijavanja i udjela daje najveće vrijednosti X_c što se najbolje vidi u tablicama 9, 12 i 15. Tijekom izrade polimernih izradaka od istraživanih kompozita treba voditi računa o uvjetima tijekom prerade, vrsti punila koje će sukladno svojoj strukturi djelovati na svojstva polimerne matrice te udjelu punila u kompozitu koje se mora optimizirati kako bi se dobila najbolja željena svojstva PLA kompozita.

5. ZAKLJUČAK

- Manje brzine zagrijavanja/hlađenja dovode do ranije pojave faznih prijelaza, a veće do kasnijih.
- S povećanjem udjela punila dolazi do različitog utjecaja na temperature kristalizacije iz taline u vršku egzoterme kod različitih punila i različitih brzina hlađenja, što samo govori o složenosti promjena koje nastaju dodatkom punila i utjecaja različitih brzina zagrijavanja.
- Pri velikim brzinama hlađenja kristalizacija iz taline počinje pri nižim temperaturama. Ugljikova punila djeluju kao nukleacijski agensi PLA kristalizacije tijekom hlađenja pri čemu je grafitno punilo najbolje.
- Kod višestijenih ugljikovih nanocijevi postignuta je najveća promjena temperature staklastog prijelaza, tj. staklišta u odnosu na čisti PLA.
- Temperatura hladne kristalizacije u vršku egzoterme je najveća kod PLA/CB kompozita kod svih brzina zagrijavanja, pa zatim slijede PLA/CA te PLA/MWCNT kompoziti.
- Čisti PLA ima prisutno rame na faznom prijelazu hladne kristalizacije što ukazuje na prisutnost dviju kristalnih modifikacija PLA nastalih tijekom hlađenja.
- Kristalizacije prije taljenja se ne javlja kod svih udjela ugljikovih punila i pod velikim je utjecajem brzine zagrijavanja.
- Nije došlo do velike promjene vrijednosti T_{pm} s povećanjem udjela ugljikovih punila, dodatkom različitog punila te simuliranjem različitih brzina zagrijavanja.
- Najveći utjecaj na taljenje se javlja kod PLA/CA kompozita. Kod svih brzina zagrijavanja uočene su dvije kristalne modifikacije PLA.
- Ugljikova punila ovisno o brzini zagrijavanja ponekad djeluju kao nukleacijski agensi, a ponekad kao prepreka kristalizaciji.
- Općenito se također može zaključiti kako MWCNT kod svih brzina zagrijavanja i udjela daje najveći stupanj kristalnosti.
- Tijekom izrade polimernih izradaka od istraživanih kompozita treba voditi računa o uvjetima tijekom prerade, vrsti punila koje će sukladno svojoj strukturi djelovati na svojstva polimerne matrice te udjelu punila u kompozitu koje se mora optimizirati kako bi se dobila najbolja željena svojstva PLA kompozita.

6. LITERATURA

1. *M. Šprajcar, P. Horvat, A. Kržan*, Biopolimeri in bioplastika – Plastika skladna z naravo, Kemijski institut, Ljubljana, 2012.
2. *M. Boldin*, Slama kao ojačalo u biorazgradivim polimernim kompozitima, fakultet strojarstva i brodogradnje, diplomski rad, Zagreb, 2013., str 47.
3. *S. Perinović*, Modifikacija svojstava biorazgradivog poli (L-laktida), Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2012, str. 3-18.
4. <https://repozitorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit%3A92/datastream/PDF/view> (22. 10. 2019.)
5. *Z. Janović*, Polimerizacije i polimeri, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb 1997.
6. *A. Steinbuechel*, Biopolymers: General Aspects and Special Applications, Volume 10, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, 365-374.
7. *L. Jiang, J. Zhang*, Biodegradable and biobased polymers: Applied Plastics Engineering Handbook, Elsevier, Kidlington, 2016. str. 127-143; 2017.
8. *P. Rizzarelli, C. Puglisi, G. Montaudo*, Soil burial and enzymatic degradation in solution of aliphatic copolyesters, Polym. Degrad. Stab. **85** (2004) 855-863.
9. *A. Sodegard, M. Stolt*, Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, Prog. Polym. Sci. **27** (2002) 1123-1163.
10. *B. Ghanbarzadeh, H. Almasi*, Biodegradable Polymers u Biodegradation – Life of Science, ur. R. Chamy, F. Rosenkranzd, IntechOpen, 2013.
11. *R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji* (ur.), Poly(Lactid Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2010, str. 3-80.
12. *O. Wachsen, K. H. Reichert, R. P. Kruger, H. Much, G. Schulz*, Thermal decomposition of biodegradable polyesters—III. Studies on the mechanisms of thermal degradation of oligo-l-lactide using SEC, LACC, and MALDI-TOF-MS, Polym, Degrad. Stab. **55** (1997) 225-231.
13. <http://www.aerogel.org/?p=71> (22. 10. 2019.)
14. *A. Kazalac*, Utjecaj obrade ugljikovih nanocjevčica na strukturu i svojstva polilaktida, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015, str. 3-13.

15. *M. Xanthos*, Functional Fillers for plastic, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KgaA, 2005, str. 285-308.
16. <https://www.google.com/search?client=firefox-b-d&q=16.%09Juris+Krizbergs%2C+Viktors+Gutakovskis> (22. 10. 2019.)
17. <https://www.researchgate.net/publication/316556891/figure/fig1/AS:614029517139974@1523407453687/a-TEM-images-of-carbon-fillers-b-SEM-micrographs-of-all-three-carbon-filler-polymer.png> (22. 10. 2019.)
18. *R. L. Barton*, Electrical Conductivity Modelling of Multiple Carbon Fillers in Liquid Crystal Composite for Fuel Cell Bipolar Plate Applications, USA, 2008.
19. <https://www.researchgate.net/publication/316556891/figure/fig1/AS:614029517139974@1523407453687/a-TEM-images-of-carbon-fillers-b-SEM-micrographs-of-all-three-carbon-filler-polymer.png> (22. 10. 2019.)
20. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/5_OIE_Jukic_uvod_nanotehnologija_u_energetici%5B1%5D.pdf (22.10.2019.)
21. *J. Košak, G. Bilalbegović*, Struktura jednostjenčanih ugljikovih nanocjevčica, Matematičko-fizički list, LIII 1, str. 20., Rijeka, 2002.-2003.
22. *H. Tamon, u K.H. Jürgen Buschow, M. C. Flemings, E. J. Kramer, P. Veyssi re, R. W. Cahn, B. Ilschner, S. Mahajan* (ur.), Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, 2001.
23. <http://www.pla-fiber.net/gallerylist.aspx> (22. 10. 2019.)
24. <http://www.buyaerogel.com/product/carbon-aerogel/> (22. 10. 2019.)
25. https://bib.irb.hr/datoteka/901642.2015-08-31_Zavrni_Marta_Hac_1.pdf (22.10.2019.)
26. STAR  Software User Handbook, Mettler-Toledo AG, Švicarska, 2010, 8-46, 8-47, 8-48.
27. *D. Wu, C. Zhou, X. Fan, D. Mao, Z. Bian*, Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(butylene terephthalate)/Montmorillonite Nanocomposites, J. Appl. Polym. Sci. **99** (2006) 3257-3265.
28. *T. Ohkita, S.-H. Lee*, Crystallization Behavior of Poly(butylene succinate)/ Corn Starch Biodegradable Composite, J. Appl. Polym. Sci. **97**(2005) 1107-1114.